



Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques

Alexandre Romaine

► To cite this version:

Alexandre Romaine. Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques. Matériaux. Université de La Rochelle, 2014. Français. <NNT : 2014LAROS021>. <tel-01175486>

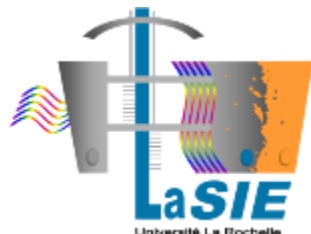
HAL Id: tel-01175486

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01175486>

Submitted on 10 Jul 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE DOCTORALE
SI-MMEA

Laboratoire des Sciences de l'ingénieur pour l'Environnement

THÈSE
présentée par :
Alexandre Romaine

soutenue le 7 octobre 2014
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle
Discipline : Génie des matériaux

**Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés :
Hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages
galvaniques.**

JURY :

Bernard NORMAND	Professeur, MATEIS, INSA Lyon,	Rapporteur
Christian RUBY	Professeur, LCPME, Université de Lorraine,	Rapporteur
Roland OLTRA	Directeur de recherche CNRS, ICB, Université de Bourgogne,	Examinateur
Sophia NECIB	Docteur, ANDRA,	Examinatrice
Philippe REFAIT	Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle,	Directeur de thèse
René SABOT	Maître de conférences, LaSIE, Université de La Rochelle,	Co-Directeur de thèse
Nicolas MICHAU	Docteur, ANDRA,	Invité
Antoine POURBAIX	Docteur, CEBELCOR,	Invité

Remerciements

Le travail réalisé lors d'une thèse est avant tout un travail d'équipe et je peux dire un grand merci à mes directeurs de thèse, Philippe REFAIT et René SABOT pour leurs suivis rigoureux, leur gentillesse, et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je tiens également à les remercier pour m'avoir transmis leur passion pour l'électrochimie et la corrosion.

Je tiens à présenter mes remerciements aux Professeurs Bernard NORMAND et Christian RUBY d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit de thèse. J'adresse également mes plus chaleureux remerciements aux membres du jury : Pr Roland OLTRA, Dr Sophia NECIB, Pr Philippe REFAIT, Dr René SABOT, Dr Nicolas MICHAU, Dr Antoine POURBAIX. C'était un honneur pour moi qu'ils acceptent d'évaluer ce travail.

Je remercie également Messieurs Xavier FEAUGAS et Karim AÏT-MOKHTAR, respectivement directeurs du Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA) et du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour L'Environnement (LaSIE issu de la fusion du LEMMA et du LEPTIAB) de m'avoir accueilli au sein de leurs unités de recherche.

Je remercie énormément l'ANDRA de m'avoir permis de réaliser cette thèse dans de très bonnes conditions. Je remercie également tous les membres du comité scientifique, spécialement Sophia NECIB, Didier CRUSSET, Nicolas MICHAU et Jean-Marie GRAS d'avoir suivi mon travail avec grand intérêt.

Je remercie mon collègue de bureau Marc JEANNIN avec qui nous avons discuté de mes travaux et de m'avoir formé à la spectroscopie μ -Raman.

Je remercie le personnel du laboratoire pour leur assistance au cours des expériences, leur disponibilité et pour l'aide qu'ils m'ont apportés.

Je pense également à l'ensemble des doctorants, ex-doctorants, ingénieur: Dan, Esaie, nano Loïc, Coralie, Maxime le kiwi, Ilanith, Bachir le pilote, Geoffrey, Jean-Yves, Daniella, Alaric le plus choupaille d'entre nous, Geoffroy, Manou et ceux que j'ai oubliés mais qui se reconnaissent. Je les remercie pour la bonne ambiance qu'ils ont apportée au laboratoire et je leur souhaite une bonne continuation.

Je remercie mes amis (notamment à ceux du groupe basé à Villoutreix) pour les bonnes soirées que nous avons passées ensemble, je ne citerais pas de nom car j'en oublierais certainement.

J'adresse un grand merci à Daniella pour la patience et la confiance qu'elle m'accorde depuis notre rencontre. C'est aussi grâce à elle que je garde un très bon souvenir de ma thèse.

Pour finir, mes derniers remerciements vont à ma famille. Merci à mes parents, mes sœurs, pour m'avoir toujours soutenu, notamment dans la poursuite de mes études et d'avoir toujours cru en moi.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Rappels sur la problématique d'enfouissement des déchets radioactifs en France et synthèse bibliographique.....	4
---	----------

I.1 – Cas des colis de déchets de type HA (Haute Activité)	7
I.2 – Evolution des conditions de stockage	8
I.3 – Corrosion des aciers en milieu anaérobie	12
I.3.1. Réactions électrochimiques	12
I.4 – Corrosion en milieu pétrolier	13
I.4.1. Corrosion en milieu CO ₂	13
I.4.2. Présence de H ₂ S.....	19
I.5 – Corrosion influencée par les bactéries sulfato-réductrice (BSR).....	24
I.6 – Etudes des analogues archéologiques	26
I.7 – Corrosion en milieu argileux	31
REFERENCES :.....	36

Chapitre II : Matériels et méthodes	42
--	-----------

II.1. Matériau d'étude et préparation des électrodes	44
II.2. L'argilite et les solutions utilisées	45
II.3. Dispositif et montage expérimentaux	46
II.4. Mesure des vitesses de corrosion	48
II.4.1. Courbes de polarisation.....	48
II.4.2. Mesure de la résistance de polarisation	50
II.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	51

II.5. Imagerie électrochimique par sonde vibrante.....	54
II.6. Principe de la mesure par la méthode ZRA.....	55
II.6. Techniques de caractérisation des produits de corrosion	58
II.6.1 La diffraction des rayons X	58
II.6.2. Microscopie Electronique à Balayage couplé avec une sonde EDS	59
II.6.3. La μ -spectroscopie Raman	61
Références	69

Chapitre III : Formation de couches de produits de corrosion à 25°C 72

III.1. Comportement électrochimique de l'acier dans des solutions NaHCO_3 et NaCl désaérées	74
III.1.1. Désaération de la solution.....	74
III.1.2. Influence de la concentration en carbonates	75
III.2. Polarisation anodique par courant imposé en milieu carbonaté désaéré.....	76
III.2.1. Polarisation sans chlorures	77
III.2.2. Influence de la concentration en carbonates	78
III.2.3. Influence de la densité de courant imposée	80
III.2.4. Influence de la durée de polarisation	82
III.3. Etude électrochimique d'électrodes d'acier recouvertes d'argilite de Bure en solutions carbonatées	83
III.3.1. Effet de la couche d'argilite sur le transport de l'oxygène	84
III.3.2. Effets de la couche d'argilite sur le transport de matière.....	85
III.4. Etude de la corrosion d'électrodes d'acier recouvertes d'argilite en solution carbonatée et chlorurée à 25 °C	87
III.4.1. Produits de corrosion formés	87
III.4.2. Vitesses de corrosion	89
III.5. Polarisation anodique d'électrodes d'acier recouvertes d'argilite à 25°C	93
III.5.1. Polarisation dans une solution de NaHCO_3 et NaCl	93
III.5.2. Polarisations anodiques dans des solutions chlorurées exemptes de carbonates	97
III.5.3. Etude par imagerie électrochimique (SVET) des phénomènes induits par les hétérogénéités de la couche de produits de corrosion.....	101

Synthèse du chapitre III	104
Références	106

Chapitre IV : Polarisation d'électrodes d'acier recouvertes argilite de Bure dans des solutions carbonatées à 80°C 108

IV.1. Effet de la température sur le potentiel durant la polarisation galvanostatique	110
IV.2. Caractérisation des couches modèles obtenues par polarisation anodique	111
IV.2.1. Polarisation anodique de 3 jours à 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S1 (0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl) à 80°C	111
IV.2.2. Polarisation anodique à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sous argilite dans la solution S1 (0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl) à 80°C	115
IV.2.3. Polarisation en présence de Na_2S	121
IV.2.4 Polarisation anodique à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sous argilite dans la solution S2 (0,01 M NaHCO_3 et 0,01 M NaCl) à 80°C	124
IV.3. Polarisation anodique de l'acier dans des solutions exemptes de carbonates	130
IV.3.1. Polarisation dans une solution de 1 M NaCl	130
IV.3.2 Produits de corrosion formés à l'abandon dans 1 M NaCl sous argilite	132
IV.3.3. Polarisation anodique dans une solution de 0,01 M NaCl	133
IV.4. Electrodes sous argilite au potentiel d'abandon à 80 °C en solutions carbonatées.	135
IV.4.1. Electrode sous argilite au potentiel d'abandon dans la solution S1	135
IV.4.2. Electrodes sous argilite au potentiel d'abandon dans la solution S2	137
Synthèse du chapitre IV	139
Références	141

Chapitre V : Effets des sulfures sur le comportement du système acier/couche de produits de corrosion..... 142

V.1. Introduction	144
V.2. Expériences réalisées après polarisation de 3 jours à 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S1 (0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl).....	145
V.2.1. Caractéristiques de la couche de produits de corrosion électroformée	145
V.2.2. Evolution du potentiel d'abandon après électroformation de la couche, avec et sans ajout de sulfures	145
V.2.3. Effet d'un ajout de Na_2S quatre heures après l'arrêt de la polarisation	149
V.2.4. Evolution du système sous l'effet de deux ajouts de sulfures successifs.....	150
V.2.5. Suivi du potentiel d'abandon et mesures de R_p en l'absence de sulfures.	156
V.3. Expériences réalisées après une polarisation de 7 jours à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S2 (0,01 M NaHCO_3 et 0,01 M NaCl)	160
V.3.1. Caractéristiques de la couche de produits de corrosion électroformée.....	160
V.3.2. Evolution du système au potentiel d'abandon après ajouts de sulfures.....	160
V.4. Electrode au potentiel d'abandon à 80°C sous argilite dans la solution S2 avec ajout de 10^{-3} M Na_2S	165
V.4.1. Cas où les sulfures sont initialement présents.....	165
V.4.2. Cas où les sulfures sont ajoutés après 3 mois au potentiel d'abandon.....	168
Synthèse du chapitre V.....	170
Références.....	171

Chapitre VI : Corrosion galvanique..... 174

VI.1 Introduction.....	176
VI.2. Couplage entre une électrode recouverte d'argilite et une électrode nue	177
VI.3. Couplage entre une électrode de magnétite et une électrode d'acier.....	180
VI.3.1. Caractérisation de l'électrode de magnétite utilisée lors des couplages.....	181
VI.3.2. Couplage entre la magnétite et l'acier en conditions aérées à 25°C.....	184
VI.3.3. Analyse locale du couplage magnétite acier en condition aérée.	184
VI.3.4. Couplage magnétite / acier sous une couche d'argilite	185

VI.3.5. Couplage magnétite acier sous une couche d'argilite à pH = 5.....	194
VI.3.6. Couplage galvanique entre une électrode de magnétite et une électrode d'acier recouverte d'argilite à 80°C: effet d'un ajout de Na ₂ S	197
VI.3.7. Corrosion galvanique dans la solution S1 (0,1 M NaHCO ₃ et 0,05 M NaCl) à 25°C en présence de Na ₂ S dans l'argilite	200
Synthèse du chapitre VI	202
Références	203

Conclusions et perspectives	204
--	------------

Introduction générale

L'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) envisage de stocker les déchets radioactifs de haute activité à vie longue (HA-VL) en formation géologique profonde, dans une couche rocheuse constituée d'argilite. La profondeur du stockage (500 mètres environ), sa conception et son implantation dans une roche argileuse imperméable et dans un environnement géologique stable doivent permettre de mettre les déchets à l'abri des activités humaines et des événements naturels de surface et d'isoler les déchets HA-VL de l'homme sur de très longues échelles de temps. Pour ce faire, le concept d'un stockage multi-barrières a été défini. Dans l'état actuel (en fait en début de thèse) de ce concept, c'est une enveloppe en acier peu allié, appelée « surconteneur », qui servira dans un premier temps de barrière entre les déchets vitrifiés et la roche mère. Pour permettre la réversibilité du stockage, la galerie creusée dans la roche sera munie d'un chemisage cylindrique. Les conteneurs, surconteneurs et chemisages utilisés dans ce système doivent être efficaces sur une période de plusieurs milliers d'années.

Les matériaux envisagés à ce jour pour la conception du chemisage et du surconteneur sont les aciers non ou faiblement alliés. Il est attendu que la période transitoire initiale durant laquelle l'environnement de stockage des déchets sera oxydant dure environ une dizaine d'années. Le milieu environnant sera donc anoxique (absence d'oxygène) au cours des siècles et des millénaires qui suivront. Il est ainsi admis que les phénomènes de corrosion des surconteneurs et des chemisages se produiront essentiellement en milieu désaéré. Le calcul de vitesse de dissolution du surconteneur est donc basé sur une corrosion généralisée de l'acier en conditions anoxiques, estimée à quelques micromètres par an. A cette vitesse de corrosion, l'intégrité du surconteneur est assurée sur une période suffisamment longue.

Il a été largement décrit, notamment dans le domaine pétrolier et dans celui de la corrosion marine des aciers, des phénomènes de corrosion localisée très rapides associés à la présence et à l'activité métabolique de bactéries sulfato-réductrices (BSR) ou, plus généralement, de bactéries sulfurogènes. Or les conditions de stockage des déchets en milieu argileux pourraient permettre le développement de telles bactéries. Le métabolisme des BSR produit différentes substances et en particulier des sulfures. Ces sulfures sont capables d'altérer et de modifier les phénomènes de corrosion de l'acier et seraient au cœur des mécanismes conduisant à l'accélération locale de la corrosion induite par les BSR. Les espèces sulfures peuvent notamment modifier localement la composition et donc les propriétés de la couche de produits de corrosion. Notons que d'autres sources de sulfures telles que des inclusions de pyrite sont également présentes dans l'argilite.

A priori, l'influence des sulfures ne doit être considérée comme néfaste que si elle se produit localement. Dans le domaine pétrolier, il est généralement admis que les sulfures permettent de former dans la plupart des cas une couche protectrice [1]. De même, la surface des aciers en milieu marin finit le plus souvent par être intégralement colonisée par les micro-organismes sulfurogènes et les sulfures de fer sont uniformément répartis dans la couche de produits de corrosion [2]. La présence de sulfures n'est donc pas un réel problème quand son influence se généralise à l'ensemble de la surface et permet que le processus de corrosion reste uniforme.

La question qui se pose alors est celle de l'influence que pourrait avoir une source localisée d'espèces sulfures sur l'amorçage et le développement d'un phénomène de corrosion localisée. Le développement de BSR n'est pas attendu dans les premiers temps du stockage, ce qui implique que l'acier serait déjà recouvert d'une couche de produits de corrosion si un tel phénomène se manifestait. Le problème concerne donc essentiellement un acier déjà recouvert d'une couche de produits résultant des processus de corrosion en conditions anoxiques dans l'argilite. Les études antérieures ont montré que les phénomènes de corrosion affectant l'acier amèneraient le surconteneur à se recouvrir notamment de sidérite FeCO_3 , de magnétite Fe_3O_4 et de chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

Un autre risque de corrosion localisée pourrait être associé à la présence d'hétérogénéités dans l'argilite, susceptibles d'entraîner la formation de produits de corrosion différents sur une même surface d'acier. L'argilite est par essence un milieu hétérogène, constitué de minéraux divers, et les endommagements et fissures provoqués par le forage des galeries accentueront encore cette particularité. Le risque est a priori plus important si certains des produits de corrosion sont conducteurs, ce qui est le cas de la magnétite et de différents sulfures de fer. Une corrosion galvanique pourrait s'établir entre les zones recouvertes par ces composés conducteurs et celles recouvertes par des composés isolants. Ce phénomène est connu dans le domaine pétrolier, et souvent décrit sous le nom de méso-corrosion. Cependant, les conditions en milieu pétrolier sont souvent plus sévères. Notre objectif est donc d'établir si ce type de corrosion pourrait se produire et d'estimer sa gravité.

Les BSR se développant en condition anaérobie, nous nous sommes intéressés à l'action qu'aurait une source de sulfures sur un acier non allié placé en conditions anoxiques dans des milieux similaires à ceux du site de Bure envisagé pour le stockage des déchets HA-VL. La thèse ne comporte donc pas de volet microbiologique. Les sulfures ont été dans tous les cas introduits dans le système par voie chimique. De plus l'argilite dans laquelle le stockage aura lieu comporte de la pyrite, potentiel source de sulfures. Enfin, comme expliqué ci-dessus, nous nous sommes focalisés sur l'étude d'un système complet acier/couche de produits de corrosion/électrolyte/sulfures.

La première partie de notre travail a donc porté sur la synthèse de couches de produits de corrosion susceptibles de se former en condition de stockage. Pour pouvoir multiplier les paramètres, et donc simuler un grand nombre de situations, il était nécessaire d'effectuer des essais accélérés, permettant la synthèse de couches de produits de corrosion en des temps beaucoup plus courts (d'un ou deux ordres de grandeur) que ceux correspondant à la corrosion naturelle. Nous avons utilisé la polarisation anodique par courant imposé. Pour vérifier la pertinence des essais accélérés, nous nous sommes notamment basés sur les résultats d'essais de corrosion effectués dans le laboratoire souterrain de Bure et sur des études ayant porté sur des objets archéologiques ferreux issus d'environnements terrestres. Nous avons également systématiquement réalisé des expériences de corrosion au potentiel d'abandon.

Dans un premier temps afin de déterminer les paramètres gouvernant la nature des composés constituant la couche de produits de corrosion, les essais ont été effectués à

température ambiante. Dès cette première partie, nous verrons que la formation d'une couche de produits de corrosion inhomogène peut entraîner l'apparition de phénomènes de corrosion galvanique s'établissant entre deux régions de l'électrode recouvertes de composés différents (chapitre III).

Ensuite, afin de se rapprocher des conditions de stockage, des couches modèles ont été électroformées à 80°C puis caractérisées. Des couches possédant des caractéristiques (qualitatives et quantitatives) proches de celles attendues en corrosion en condition de stockage ont pu être obtenues. Les essais ont été systématiquement effectués avec des électrodes d'acier recouvertes d'une couche d'argilite broyée. Nous verrons qu'effectivement, l'hétérogénéité de cette couche induit la formation de couches de produits de corrosion inhomogènes (chapitre IV).

Dans la deuxième partie de l'étude, nous avons étudié l'influence des espèces sulfures sur un système constitué par l'acier et une couche de produits de corrosion modèle. Les modifications de cette couche préalablement formée induites par les espèces sulfures ont été plus particulièrement étudiées (chapitre V).

Enfin, la dernière partie de notre travail de recherche a porté sur l'étude des couplages galvaniques pouvant s'établir entre deux zones de la surface de l'acier recouvertes de produits de corrosion différents. Nous avons plus particulièrement étudié les couplages impliquant la magnétite Fe_3O_4 , principal composé conducteur électronique susceptible de se former (chapitre VI). L'objectif était de préciser l'ampleur des effets de ces couplages et leur évolution au cours du temps.

Dans ce manuscrit, les chapitres III-VI décrivant les résultats expérimentaux et les interprétations proposées sont précédés d'une étude bibliographique (chapitre I) et d'une présentation des matériaux et méthodes utilisés (chapitre II).

Enfin, les conclusions générales et les perspectives ouvertes par ce travail sont résumées dans la dernière partie du manuscrit.

Références :

[1] J. Kvarekval and R. Nyborg. Formation of Multilayer Iron Sulfide Films During High Temperature $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ Corrosion of Carbon Steel. *NACE Corrosion/03 Conference*, paper n°03339, (2003).

[2] S. Pineau, R. Sabot, L. Quillet, M. Jeannin, Ch. Caplat, I. Dupont-Morral, Ph. Refait. Formation of the Fe(II,III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase. *Corrosion Science* 50 (2008)1099-1111.

Chapitre I : Rappels sur la problématique d'enfouissement des déchets radioactifs en France et synthèse bibliographique

Des déchets radioactifs ont été et sont actuellement produits dans différents pays. La gestion de ces différents types de déchets repose sur leurs caractéristiques propres : niveau d'activité et période de décroissance. L'objectif visé est d'isoler les déchets de la biosphère jusqu'à ce que la radioactivité résiduelle soit inoffensive. Des modes de gestion différenciés (stockage en subsurface, entreposage, stockage profond, etc.) sont utilisés selon les différents types de déchets (figure I.1).

Les concepts de stockage, adaptés à chaque type de déchets, doivent isoler les matières radioactives de l'environnement pendant le temps nécessaire à la décroissance de la radioactivité contenue.

Très Faible Activité (TFA)		Déchets TFA Stockés en surface au Centre de stockage TFA de l'Aube.	
Faible Activité (FA)	Déchets VTC Gérés sur place par décroissance radioactive. Ils sont ensuite gérés comme des déchets classiques.	Déchets FMA-VC* Stockés en surface au Centre de stockage FMA de l'Aube qui a succédé au Centre de stockage de la Manche, aujourd'hui fermé et sous surveillance.	Déchets FA-VL Centre de stockage à faible profondeur (entre 15 et 200 mètres) à l'étude. Mise en service prévue en 2019.
Moyenne Activité (MA)			Déchets MA-VL Centre de stockage profond (à 500 mètres) à l'étude. Mise en service prévue en 2025.
Haute Activité (HA)		Déchets HA Centre de stockage profond (à 500 mètres) à l'étude. Mise en service prévue en 2025.	
Durée de vie			
	Vie très courte (VTC) période radioactive < 100 jours	Vie courte (VC) période radioactive ≤ 31 ans	Vie longue (VL) période radioactive > 31 ans

Figure I.1 : Classification des déchets radioactifs français en fonction de leur mode de gestion.

En particuliers, les déchets de haute activité (HA) et de moyenne activité à vie longue (MAVL) émettent pendant des durées pluriséculaires ou plurimillénaires des rayonnements ionisants, évidemment dangereux pour l'environnement et pour la santé. Les déchets HA sont, en majorité, produits par le recyclage des combustibles usés des centrales nucléaires, alors que les déchets MA-VL sont issus des structures métalliques qui entourent le combustible (coques et embouts) ou des résidus liés au fonctionnement des installations nucléaires (boue, etc.). Le mode de gestion de ces déchets doit donc permettre de les isoler de la biosphère pendant la durée nécessaire à la décroissance de leur radioactivité. L'un des modes de gestion à long terme proposé dans certains pays est le stockage en couche géologique profonde (figure I.2). Pour cela, le concept de référence en France pour les alvéoles de déchets est constitué d'un

colis primaire (contenant la matrice de verre coulée dans un conteneur en acier inoxydable) disposé dans un surconteneur étanche en acier non allié, lui-même introduit dans un chemisage en acier non allié introduit dans une alvéole horizontale creusée dans l'argilite du Callovo-Oxfordien.

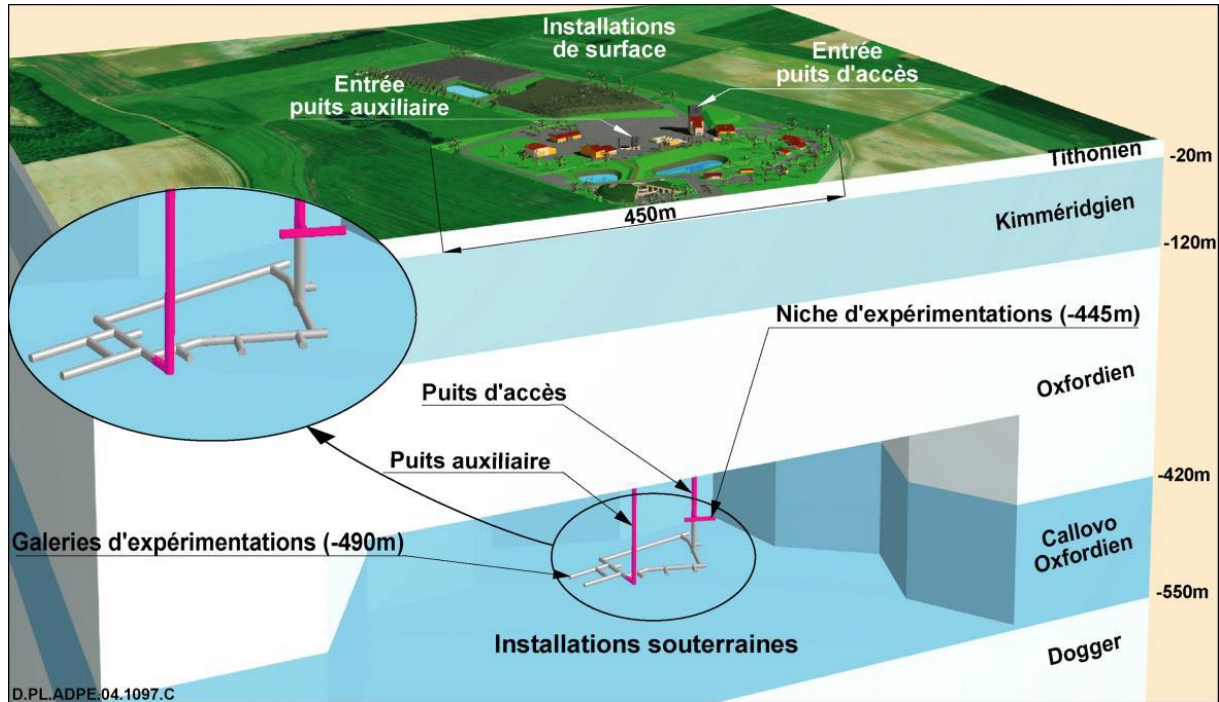


Figure I.2 : Schéma de la coupe géologique de Bure et représentation des installations souterraines du laboratoire.

Le Callovo-Oxfordien est une couche géologique profonde qui a été choisie pour sa faible perméabilité, son homogénéité et sa continuité.

I.1 – Cas des colis de déchets de type HA (Haute Activité)

Les déchets de type HA (haute activité) (figure I.3) représentent 1% en volume des déchets radioactifs et correspondent aux matières non valorisables, contenues dans les solutions issues du traitement des combustibles usés. La rétention des radionucléides vis-à-vis du milieu d'enfouissement repose sur le principe des multi-barrières de confinement. L'ensemble des matériaux mis en place entre les colis de déchets radioactifs et le milieu géologique est optimisé pour perdurer jusqu'à ce que la radioactivité ait décro au niveau de la radioactivité naturelle. A la fabrication, le verre est coulé dans un conteneur en acier inoxydable, l'ensemble constituant le colis primaire. Les colis sont eux même placés dans des surconteneurs en acier au carbone. La fonction principale du surconteneur est d'empêcher l'arrivée d'eau au contact du verre pendant la phase thermique ($T > 50^{\circ}\text{C}$). L'acier au carbone a été choisi car le type de corrosion attendu en conditions de stockage est principalement

généralisé. Il est donc possible de modéliser le comportement du matériau sur le long terme et donc de dimensionner le surconteneur.

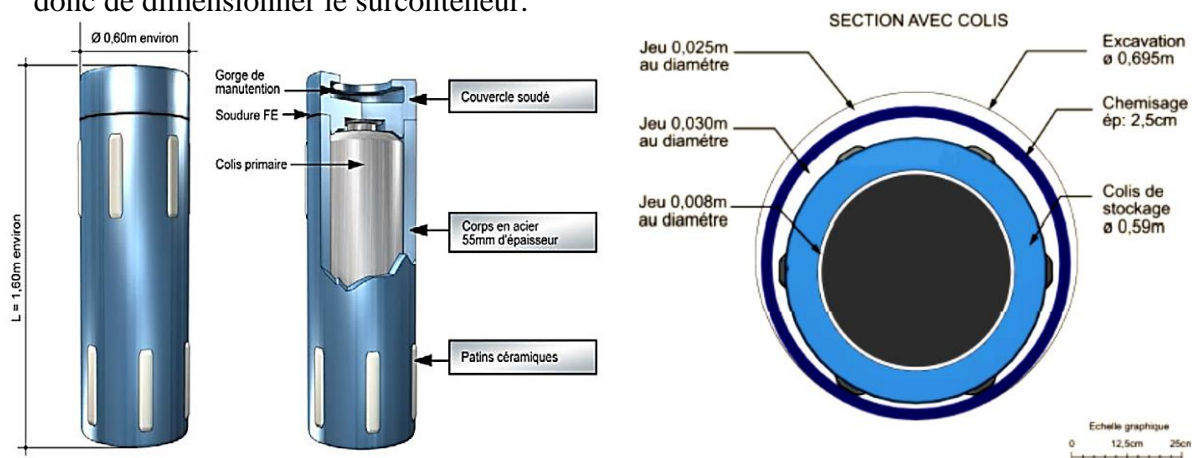


Figure I.3 : Système envisagé pour le stockage des déchets HA.

Ces colis seront placés dans un chemisage cylindrique en acier au carbone de façon à assurer la réversibilité sur une période d'un siècle. Initialement, un jeu annulaire entre le chemisage et la paroi de l'alvéole sera présent. Les alvéoles sont des tunnels borgnes de 70 cm de diamètre et de 40 m de long dont le scellement est assuré par un bouchon en bentonite.

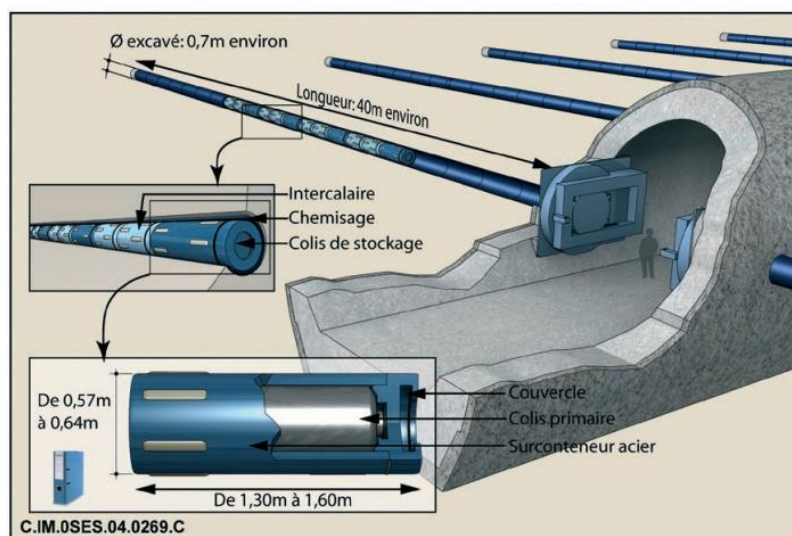


Figure I.4 : Schéma d'une alvéole de déchets radioactifs haute activité.

I.2 – Evolution des conditions de stockage

La mise en place des colis dans le dispositif de stockage sera très rapide et ne va représenter qu'un temps très court par rapport au temps de stockage des déchets (figure I.5). Les tunnels seront rapidement isolés de l'atmosphère. L'oxygène emmagasiné va ensuite se

réduire assez rapidement pour laisser place à des conditions anoxiques. Les phénomènes de corrosion aérobie ne seront donc que peu étudiés dans le cadre de ce travail de thèse.

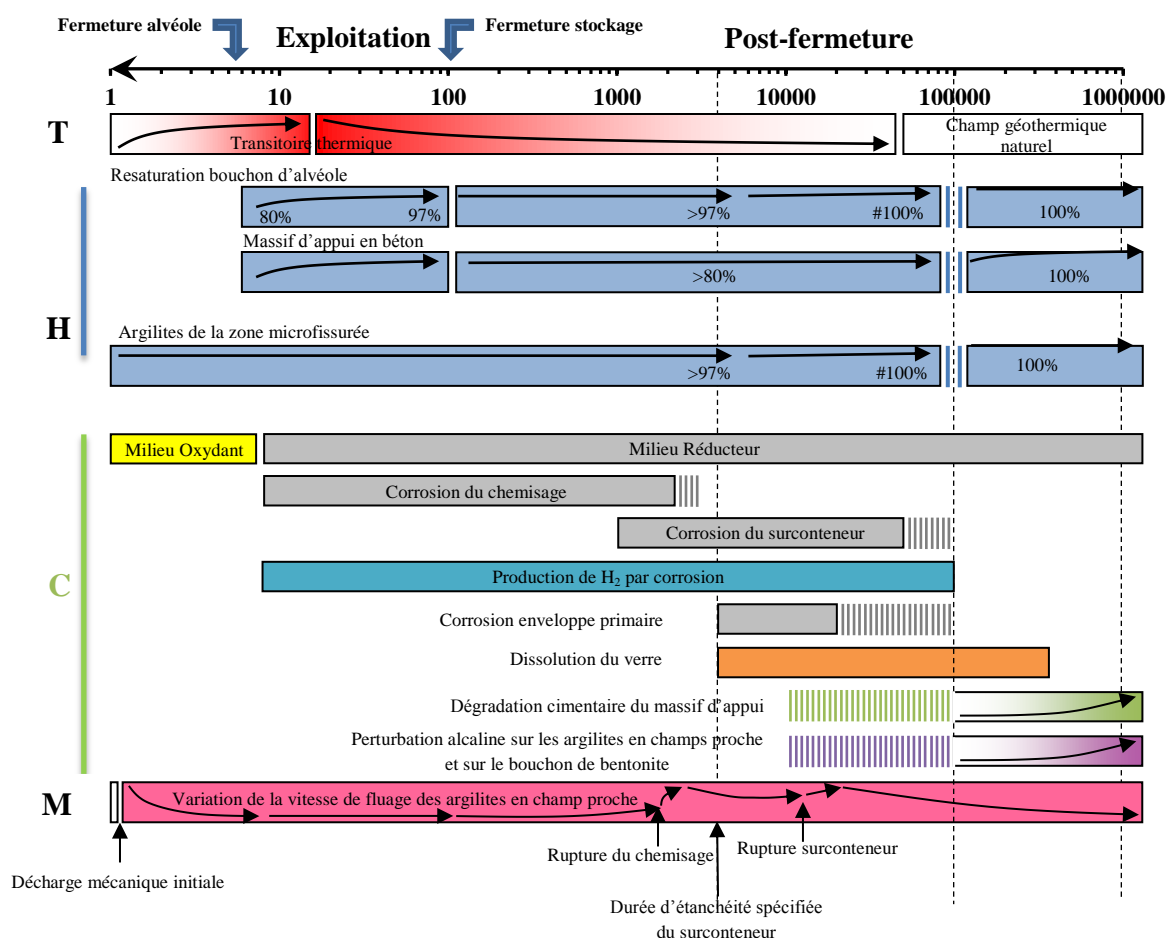


Figure I.5 : Evolution des conditions d'enfouissement en fonction du temps (T: température, H: humidité, C: corrosion, M: mécanique)

Les surconteneurs et les chemisages vont donc passer assez rapidement de conditions oxydantes à des conditions anoxiques (Figure I.5). Cependant, la courte période de transition pourrait être dangereuse du point de vue de la corrosion. En effet, on peut s'attendre à des piles d'aération différentielle ainsi qu'à de possibles consortiums de bactéries aérobie et de développement local de bactéries anaérobie sulfurogènes.

La phase aérée étant de durée relativement courte, la période anoxique démarre donc pendant la phase thermique du stockage. La mise en place des colis induit une augmentation de température progressive au sein des zones de stockage (jusqu'à 90°C). Puis suite à la décroissance de la chaleur émise, la température diminue jusqu'au niveau des températures géothermales naturelles (30°C). Les températures d'étude à considérer sont donc comprises entre 30°C et 90°C. La température est un paramètre important vis-à-vis de la corrosion car elle influence les cinétiques de réaction mais également la stabilité des produits de corrosion se formant sur le métal.

En conditions anoxiques, la réaction cathodique étant la réduction de l'eau, le principal produit formé sera le dihydrogène H₂. Ce gaz pourrait s'accumuler entre la paroi du

chemisage et celle du surconteneur (et entre le chemisage et l'argilite), créant ainsi une surpression en H_2 . Cette dernière, combinée à la pression imposée par la roche, pourrait créer des contraintes mécaniques relativement importantes notamment sur le chemisage et l'argilite entourant les alvéoles. Ces contraintes pourraient donc influencer l'arrivée des eaux d'infiltration. En revanche, il faudrait des pressions très importantes de H_2 pour bloquer la surface réactionnelle et ainsi influencer la réaction cathodique.

Bien que l'argilite du Callovo-Oxfordien ait été choisie pour son imperméabilité, il est inévitable que de l'eau interstitielle soit en contact avec l'acier composant le chemisage et le surconteneur. De plus, le surconteneur est de diamètre légèrement inférieur à celui du chemisage, ce qui laisse un espace vide pouvant éventuellement se remplir d'eau. On peut donc s'attendre à une corrosion aqueuse de l'extrados du surconteneur comme de l'intrados du chemisage. Une température de $90^\circ C$ va engendrer la formation de vapeur d'eau. Cependant, il apparaît que la corrosion en phase vapeur a une cinétique inférieure à celle en phase liquide [1]. La composition de l'eau interstitielle a été déterminée lors de mesures effectuées dans le laboratoire souterrain (Tableau I.1). Cette eau, dite de Bure, contient entre autres des chlorures, des sulfates, des carbonates et de la matière organique.

Tableau I.1. Composition chimique de la solution synthétique représentative de l'eau interstitielle de Bure [2].

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Si	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Concentrations mmol/L	42	0.93	9.5	2.3	0.15	35	41	1.6

La composition de cette eau interstitielle est intimement liée à celle de l'argilite (Tableau I.2).

Phase	Fraction massique (%)
illite group	17
smectite	27
kaolinite	2.6
chlorite	2
Quartz	22
Calcite	20
dolomite / ankerite	3
feldspath K	1.9
Plagioclases	1
Pyrite	0.8
Sidérite + ferrifères minéraux	1.9
Titanium minéraux	0.3
Phosphates minéraux	0.2

Tableau I.2. Composition moyenne de l'argilite de Bure du puits EST 205 de 473.8 m à 510 m [3]

(Depth measured from the URL main shaft downwards - Geological data from boreholes EST204/205 et 211 pro.) Mineralogy from borehole EST207

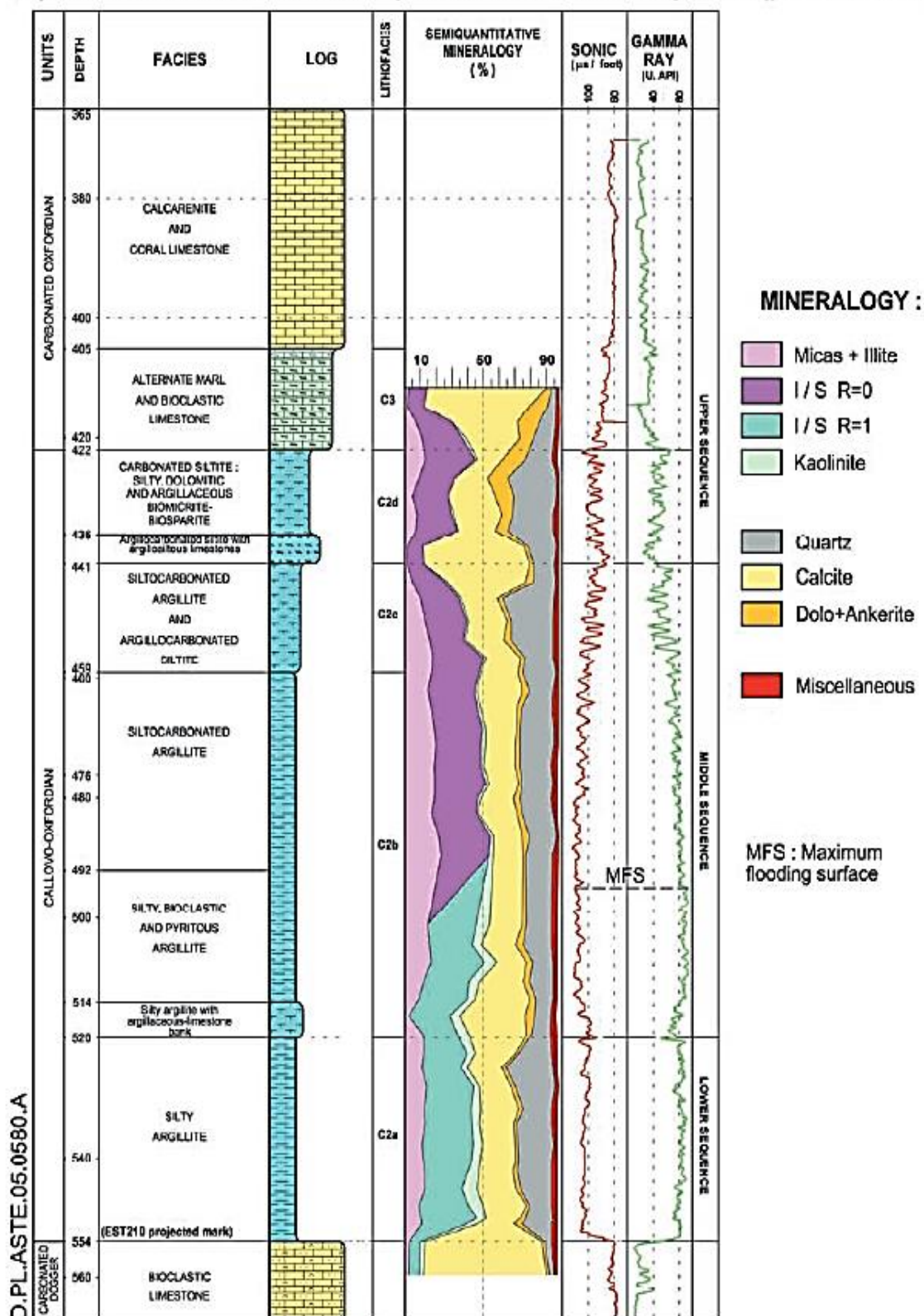


Figure I.6 : minéralogie des argilites du Callovo-Oxfordien à l'aplomb du laboratoire souterrain de recherche de Bure (Meuse/Haute-Marne) [4].

Le tableau I.2 présente une composition moyenne de l'argilite. En effet, la composition de l'argilite peut être légèrement différente en fonction de la profondeur comme le montre la figure I.6 mais peut également varier sensiblement pour une même profondeur en fonction de la région analysée.

La présence de calcite, qui induit celle d'espèces carbonates dissoutes dans l'eau interstitielle, devrait tamponner l'eau interstitielle à un pH voisin de 7 à plus ou moins long terme.

Remarque : Les essais MCO

Des essais de corrosion des matériaux ferreux sont menés sur le site envisagé pour le stockage, au sein du laboratoire souterrain de Bure, les essais « MCO ». Nous serons amenés à parler à plusieurs reprises de ces essais dans le manuscrit, car nous avons participé aux analyses des résultats. Ces essais ont consisté à placer des cannes contenant 20 échantillons dans deux environnements: un contenant l'eau porale accumulée dans le forage et un contenant une atmosphère gazeuse. La chambre dans laquelle sont placés les échantillons possède une température de 90°C au centre, obtenue par une circulation d'eau chaude via un tube centrale. Lors du début de l'expérimentation de l'eau synthétique (tableau I.1) avait été injectée, le système est ensuite resté en équilibre avec l'argilite. Les principaux objectifs de cette expérimentation sont les suivants :

- Investiguer l'évolution de l'endommagement de différentes nuances d'acier non alliés dans l'eau porale du callovo-oxfordien (cox) et en phase gazeuse (gaz issus de la formation hôte du cox),
- Analyser les produits de corrosion de différentes nuances d'aciers non alliés dans le cox en phase liquide et en phase gazeuse,
- Effectuer un suivi microbiologique dans les 2 phases.

I.3 – Corrosion des aciers en milieu anaérobie

I.3.1. Réactions électrochimiques

Le fer en milieu aqueux tend à se dissoudre selon la réaction anodique suivante :



Par contre, les électrons produits par l'équation (I.1) doivent être consommés. La réaction anodique doit donc être accompagnée, à la surface du métal, par une réaction cathodique consommatrice d'électrons. En milieu anaérobie, du fait de l'absence d'oxygène, c'est la réduction de l'eau et/ou des protons qui a lieu.

- En milieu neutre et alcalin :



- En milieu acide :



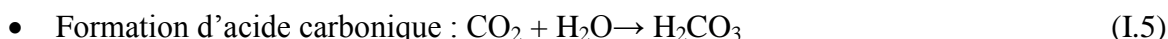
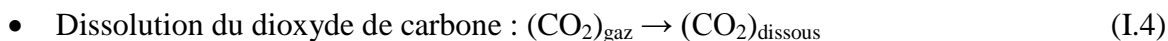
Les équations ci-dessus, bien qu'exactes, ne sont pas représentatives des phénomènes se produisant à la surface de l'acier. En effet, les réactions anodique et cathodique n'ont pas nécessairement lieu simultanément au même endroit de la surface, en raison notamment du problème d'encombrement de la surface par les espèces consommées et produites. Le métal étant conducteur d'électrons, les réactions cathodique et anodique peuvent même avoir lieu en des régions éloignées. C'est ce qui caractérise notamment les piles galvaniques, les cellules d'aération différentielles, etc. De plus, ces réactions ne tiennent pas compte des produits de corrosion se formant à la surface du métal. Ces composés vont dépendre fortement de la nature du milieu environnant. Leurs propriétés sont décrites au fur et à mesure dans la suite de ce chapitre, dans la section où le composé est évoqué pour la première fois. Nous allons d'abord présenter brièvement une synthèse bibliographique relative à la corrosion en milieu pétrolier et plus particulièrement la corrosion en milieu CO_2 .

I.4 – Corrosion en milieu pétrolier

I.4.1. Corrosion en milieu CO_2

Cette partie n'a pas pour but de présenter de façon exhaustive la corrosion en milieu pétrolier, mais juste de faire un bref rappel des phénomènes de corrosion observés.

Les conditions de stockage des déchets radioactifs (bien que beaucoup moins sévères) et celles relatives au domaine pétrolier présentent des similitudes. En effet, la présence de CO_2 dans l'atmosphère va entraîner dans les deux cas l'apparition d'ions carbonate et hydrogénocarbonate suite aux réactions suivantes :



Cette dissolution de CO_2 va avoir comme premier effet de tamponner le pH et donc d'influer sur les réactions et les produits de corrosion formés.

Les réductions de l'eau (I.2) et du proton (I.3) sont les réactions cathodiques attendues. Cependant, il est rapporté que le courant de dégagement cathodique de H_2 sur les aciers est plus élevé dans une solution contenant du CO_2 dissous que dans une solution d'acide fort de même pH [5-6]. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence d'acide carbonique et d'ions hydrogénocarbonates qui peuvent être réduits directement à la surface de l'électrode selon les réactions suivantes [6-7] :



Selon d'autres auteurs [8], cette augmentation du courant cathodique pourrait s'expliquer par l'effet tampon que joueraient les espèces carbonatées, créant ainsi une sorte de réservoir supplémentaire de protons disponibles au voisinage de l'acier pour la réaction cathodique classique de réduction du proton (eq. I.2 et I.3).

Le principal produit de corrosion observé lors de la corrosion en milieu CO_2 est la sidérite FeCO_3 . Elle se forme lorsque la dissolution anodique du fer est couplée à la présence d'ions carbonates dans la solution, selon la réaction suivante :



Les conditions d'équilibre entre la sidérite et les espèces dissoutes sont exprimées par :

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{I.11})$$

ou par :

$$pK_s = -\log K_s = -\log[\text{Fe}^{2+}] - \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{I.12})$$

La valeur de la constante pK_s est voisine de 10,4 mais varie selon les auteurs. A 25°C , elle serait par exemple égale à 10,54 pour Mora-Mendoza *et coll.* [9] et à 10,24 pour Castro *et coll.* [10].

Comme le montre la figure I.7, le produit de solubilité K_s de la sidérite diminue quand la température augmente [11]. La formation de la sidérite sera donc favorisée à 90°C par rapport à 25°C .

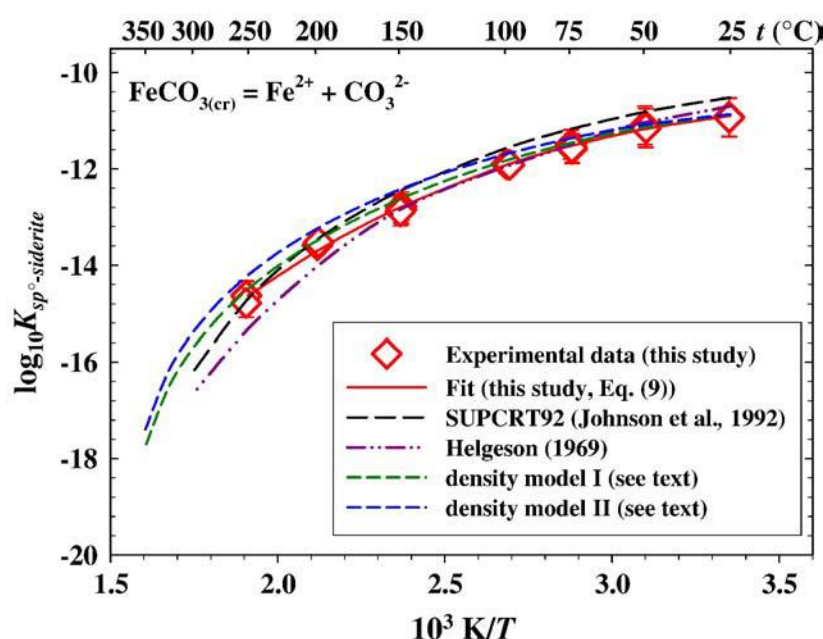


Figure I.7 : Logarithme du produit de solubilité de la sidérite en fonction de la température [11].

La thermodynamique montre également que le domaine de stabilité de la sidérite est relativement grand, même pour des activités en fer faibles (figure I.8). D'ailleurs, la sidérite a été identifiée sur de nombreux objets archéologiques issus de sols anoxiques [12-13-14-15]. Il semble également que la formation de sidérite soit favorisée par la présence d'une couche d'argile à la surface de l'électrode [16].

La protection que peut apporter une couche de sidérite est assez discutée dans la littérature. Pour plusieurs auteurs [7-17-18], elle reste un produit de corrosion assez peu protecteur. A l'inverse, d'autres auteurs considèrent que la sidérite peut former une couche protectrice [19-20]. De ces travaux, il en résulte que les propriétés de la couche formée (stabilité, protection...) dépendent fortement des conditions de sa formation. La température, en plus de favoriser la formation de la couche de sidérite, permettrait d'en diminuer la porosité comme le montre la figure I.9 [21]. Une faible porosité de la couche de sidérite formée permettrait également de réduire la vitesse de corrosion.

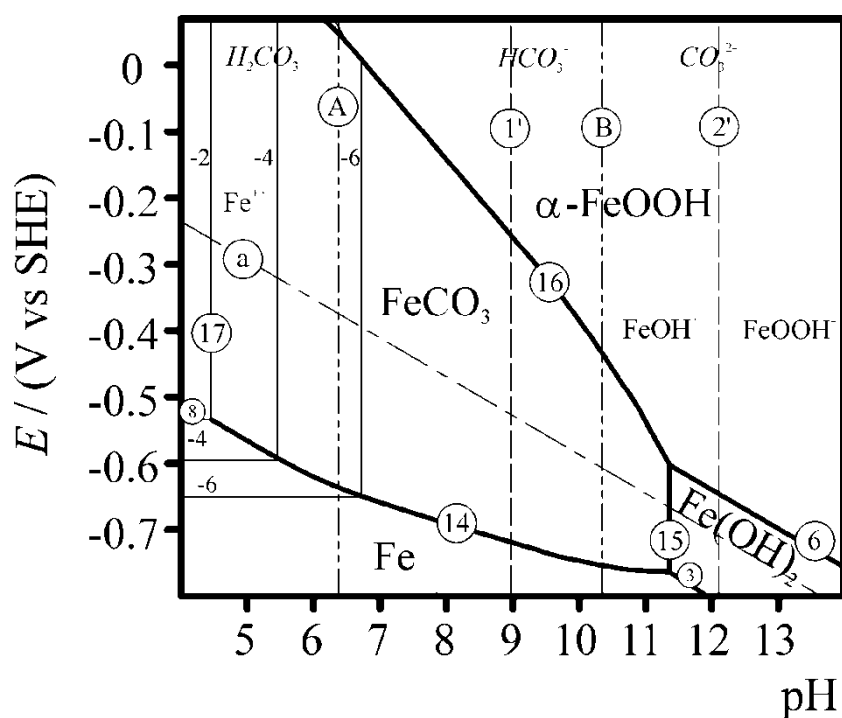


Figure I.8 : Diagramme de Pourbaix du fer dans une solution carbonatée à 25°C pour une activité en carbonate de 0,1. Diagramme tracé en considérant la sidérite [22].

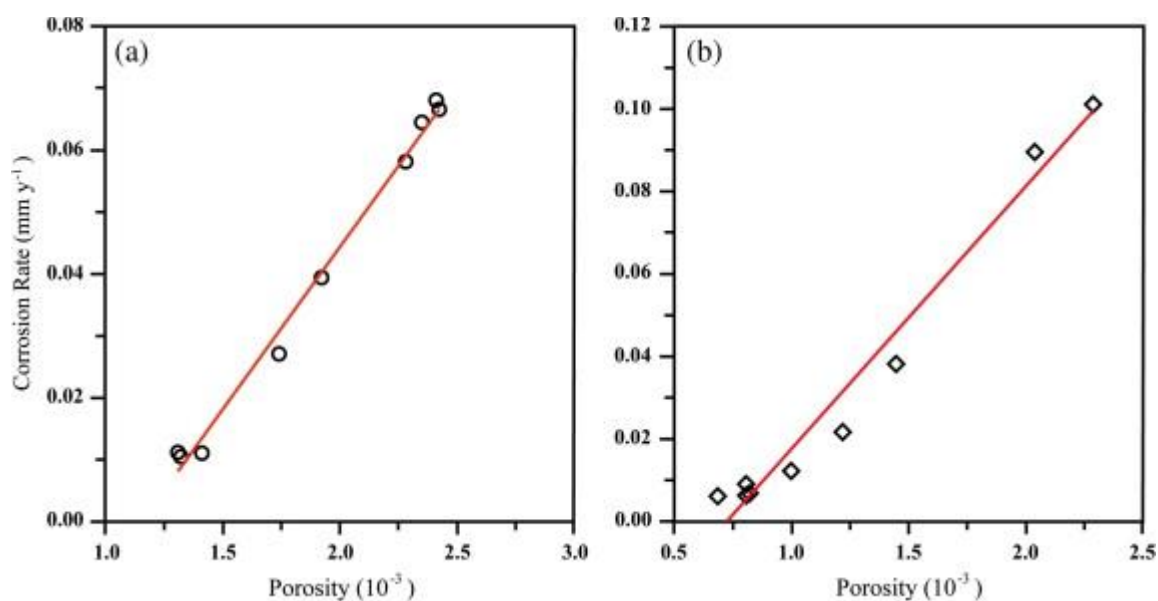


Figure I.9 : Porosité de la couche de sidérite à 75°C (a) et 90°C (b) en fonction de la vitesse de corrosion ($P_{CO_2} = 10$ bars, $pH = 6,5$) d'après [21].

Heuer et Stubbins [23] suggèrent également que la stabilité chimique et donc la protection apportée par les produits de corrosion qui se développent à la surface des aciers s'accroît lorsque les durées d'immersion s'allongent et que la température augmente. D'autres

auteurs [24] estiment que la température à partir de laquelle le film devient moins poreux et donc plus protecteur est supérieure à 75°C.

Dans le domaine pétrolier, on retrouve souvent une couche de magnétite sous une couche de sidérite [23-25-26]. Nesic a proposé un modèle décrivant les étapes de la corrosion d'un acier au carbone dans un milieu contenant du NaCl et du CO₂ dissous à 80°C [5-25-27]. Durant la première étape, l'acier est à l'état actif et une couche de sidérite se forme lorsque le produit de solubilité est atteint. Ensuite, cette couche de sidérite continue à croître et devient par ailleurs moins poreuse. Le pH peut continuer à augmenter sous cette couche (par consommation des H⁺ par réduction) jusqu'à atteindre une valeur permettant la formation de la magnétite. Cette couche de magnétite conduit le plus souvent à une passivation de l'acier.

La magnétite est l'un des produits de corrosion du fer les plus communs. Il s'agit d'un composé à valence mixte Fe(II,III). Sa formule chimique est Fe₃O₄ mais le composé peut tolérer de faibles écarts à cette composition stœchiométrique.

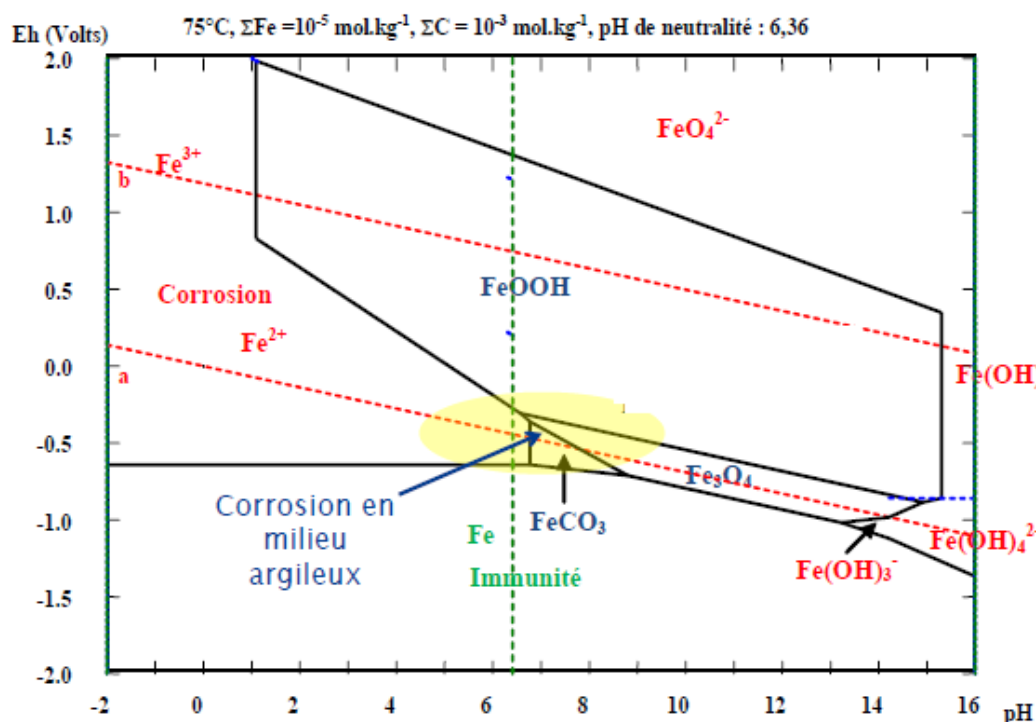


Figure I.10 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Fe-H₂O-CO₂ à 75°C [28].

La magnétite se forme préférentiellement dans des conditions réductrices et pour des pH neutres à basiques, comme l'illustre la figure I.10 où sont également indiquées les conditions dans lesquelles va se trouver le surconteneur (milieu argileux). Cependant, le domaine d'existence de la magnétite s'élargit quand la température augmente et se déplace vers des potentiels plus négatifs et des pH moins basiques.

La magnétite peut s'oxyder assez facilement en maghémite γ -Fe₂O₃ dans des conditions oxydantes. Elle présente la particularité d'être semi-conductrice et se caractérise

par une faible résistivité, seulement trois à quatre fois supérieure à celle du fer métallique [29]. Une zone constituée de magnétite en contact avec le métal peut donc permettre aux électrons produits à la surface du métal par la réaction anodique de se déplacer vers l'extérieur pour alimenter la réaction cathodique. De tels îlots de magnétite peuvent donc constituer des sites cathodiques. En conditions réelles, ce couplage pourrait donc avoir lieu sur différentes zones de la surface du surconteneur. Han propose un modèle où une corrosion galvanique pourrait être à l'origine de corrosion localisée [27-30]. Ce couplage galvanique proviendrait de la passivation du métal par une couche de magnétite proche du métal surmontée d'une couche plus épaisse de sidérite et de la présence, sur une autre zone du métal, d'une couche moins protectrice. Cette zone joue alors le rôle d'anode (figure I.11).

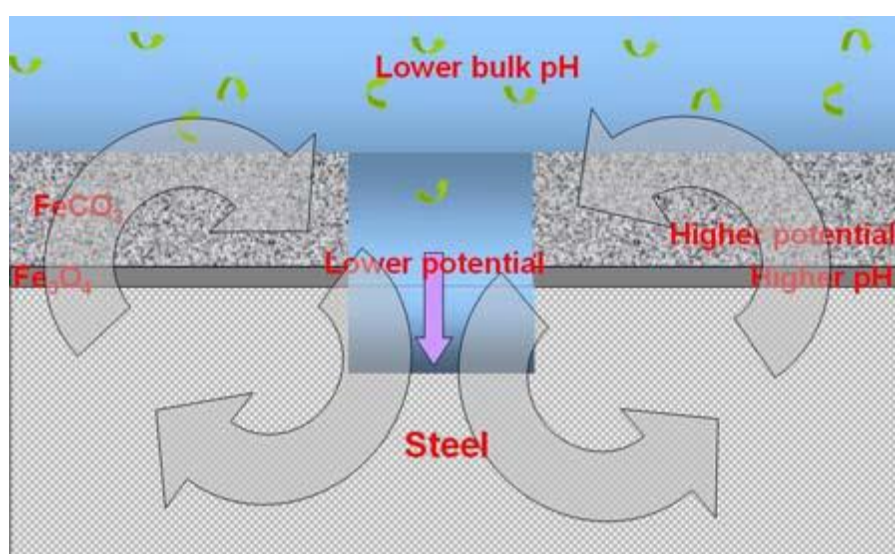


Figure I.11 : Représentation schématique d'une corrosion localisée en milieu CO_2 [28].

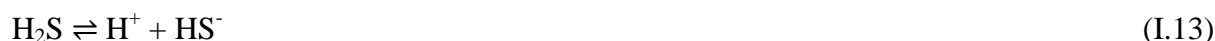
Han *et coll.* [27] ont montré, grâce à des essais entre une électrode passivée en milieu CO_2 par une couche de sidérite et une électrode nue de très petite taille, la formation d'un courant galvanique relativement important. Il s'établit donc ici une corrosion galvanique entre une électrode recouverte de sidérite et une électrode nue. Ce phénomène perdure si les conditions sont favorables à la formation de la couche passivante. En revanche, ce phénomène devient rapidement négligeable dans le cas où la sidérite est placée dans des conditions où elle n'est pas stable. Ce processus pourrait être responsable de cas de phénomènes de piqûration ou de mesa-corrosion observés dans le milieu pétrolier. Cependant, ces essais sont réalisés sur des temps relativement courts (seulement quelques jours).

Fushimi *et coll.* [31] ont également montré qu'un couplage galvanique pouvait se produire entre la magnétite et l'acier dans un milieu sulfaté en conditions désaérées. Il apparaît cependant dans cette étude que le rendement de la réduction de l'eau sur la magnétite est de 50% inférieur à celui de la réduction de l'eau sur du platine dans les mêmes conditions.

I.4.2. Présence de H₂S

La corrosion en milieu pétrolier est également liée le plus souvent à la présence d'hydrogène sulfuré H₂S. Comme H₂S est plus soluble mais moins acide que CO₂, le pH final de la solution aqueuse est très proche pour une même pression partielle de H₂S ou de CO₂. Les produits de la corrosion généralisée sont des sulfures de fer qui, en général, forment des dépôts ayant un caractère assez protecteur.

Il ressort des nombreuses études effectuées à ce sujet que les vitesses de corrosion augmentent avec la teneur en H₂S [32-33-34], du moins sur des périodes courtes. Cette augmentation serait principalement due à une accélération de la réaction cathodique de réduction de l'hydrogène [34]. En phase aqueuse, H₂S peut conduire à la formation de deux espèces dissoutes (HS⁻ et S²⁻) et la production de deux protons selon les équations suivantes :



Sachant que ces réactions ont un effet tampon limitant l'augmentation du pH interfacial, elles peuvent jouer un rôle indirect sur la réduction du proton.

Notons que certains auteurs proposent des réactions alternatives et/ou parallèles aux précédentes qui conduisent à la formation du dihydrogène [35-36]. Selon Kittel *et coll.* [37], il s'avère que l'effet de H₂S sur la vitesse de corrosion est essentiellement de nature électrochimique (Eq. I.15 et I.16 et non chimique (Eq. I.13 et I.14).



Cependant, les vitesses de corrosion en présence de H₂S sont intimement liées aux produits de corrosion formés. En effet, la présence de sulfures en solution est très discutée car bien que la solution soit très corrosive, les sulfures permettent de former dans la plupart des cas une couche protectrice [38].

D'autres parts les sulfures pourraient favoriser la repassivation aux défauts de la couche préexistante [39]. Ce dernier point est illustré par la figure I.12. Les auteurs proposent que l'accélération initiale de la corrosion dans les pores (et autres défauts) de la couche de magnétite-sidérite induite par les ions sulfures permet la formation rapide de FeS dans ces pores, augmentant en fin de compte le caractère protecteur de la couche de produits de corrosion.

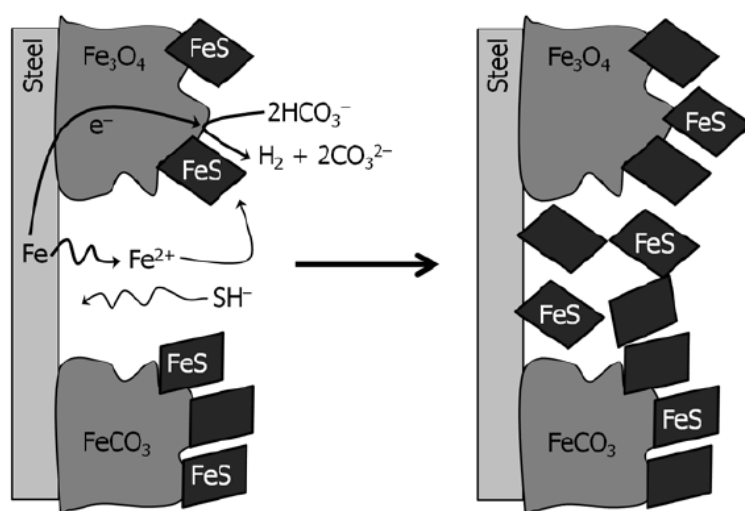


Figure I.12 : Schéma illustrant (a) l'accélération de la corrosion dans les pores de la couche de sidérite/magnétite et (b) passivation partielle des pores par accumulation de mackinawite [39].

Notons également qu'il existe de nombreux sulfures de fer, qui n'ont pas nécessairement le même impact sur le caractère protecteur de la couche de produits de corrosion. A température ambiante, on dénombre sept composés à base de fer et de soufre dont la plupart sont métastables [40]. Ils sont répertoriés dans le tableau I.3. Les composés impliqués dans notre problématique sont décrits ci-après.

Nous nous focaliserons plus particulièrement sur trois de ces composés soufrés, la mackinawite, la greigite et la pyrite, qui sont les plus susceptibles de jouer un rôle dans notre problématique.

Tableau I.3. Les phases solides du système Fe-S [40].

Matériaux	Composition	Structure	propriétés	Abondance
Mackinawite	FeS _m	Tetragonale <i>P4/nmm</i>	Composé métastable; constituant principal des solides précipités en solution aqueuse.	Le plus répandu dans les environnements aqueux à basse température.
FeS cubique	FeS _c	Cubique <i>F43m</i>	Fortement instable; se formant avant FeS _m	Pas observé naturellement.
Troilite	FeS _t	Hexagonale <i>P62c</i>	Composé stœchiométrique de la fin du groupe des pyrrhotites Fe _{1-x} S	Principalement retrouvé dans les météorites
Pyrrhotite	Fe _{1-x} S	Monoclinique (<i>A2/a</i> par exemple); hexagonale <i>P6/mmc</i>	Composés non stœchiométrique $x > 0.2$; la structure monoclinique est approximativement Fe ₇ S ₈ ; la structure hexagonale est approximativement Fe ₁₀ S ₁₁ .	Sulfure de fer le plus abondant sur terre et dans le système solaire; rare en milieu marin.

Smythite	$\text{Fe}_9\text{S}_{11\text{s}}$	Hexagonale $R3m$	Phase métastable du groupe des Fe_{1-x}S	Composé rare principalement retrouvé dans les systèmes hydrothermaux, souvent associé à des carbonates.
Greigite	$\text{Fe}_3\text{S}_4\text{g}$	Cubique $Fd3m$	Sulfure de Fe^{II} et Fe^{III} métastable ; thiospinelle du fer	Minéral répandu particulièrement dans les systèmes d'eau douce
Pyrite	$\text{FeS}_{2\text{p}}$	Cubique $Pa3$	Disulfure de $\text{Fe}(\text{II})$ stable	Minéral le plus abondant à la surface de la terre.
Marcasite	$\text{FeS}_{2\text{m}}$	Orthorhombique $Pnnm$	Disulfure de $\text{Fe}(\text{II})$ métastable	Souvent retrouvé dans les systèmes hydrothermaux et les roches sédimentaires

• La mackinawite

La mackinawite est le solide qui précipite à partir des espèces dissoutes $\text{Fe}(\text{II})$ et $\text{S}(-\text{II})$ dans des conditions usuelles de température et de pH. Le précipité initial est une mackinawite nanocristalline [41]. Notons que ce stade initial, objet de nombreuses études, a été désigné sous de nombreux noms dont les plus répandus sont « FeS amorphe », « mackinawite désordonnée » ou encore « hydrotroilite » un ancien terme pour désigner les sulfures de fer noirs présents dans les sédiments. La cristallinité de la mackinawite augmente ensuite plus ou moins rapidement en fonction de différents paramètres tels que pH et température [42].

Ce composé possède une structure et une composition bien définies. Le rapport Fe/S de la mackinawite synthétique est rigoureusement égal à 1 [43]. La formule FeS qui sert à le décrire est donc bien stœchiométrique contrairement à ce que l'on peut trouver dans la littérature sous la formule Fe_{1+x}S . Comme la plupart des composés de $\text{Fe}(\text{II})$, la mackinawite est très sensible à l'action de O_2 dissous. Dans les premiers stades de son oxydation, les cations $\text{Fe}(\text{II})$ sont oxydés en cations $\text{Fe}(\text{III})$ in situ au sein du réseau cristallin, sans modification notable de la structure [39]. Le composé correspondant est donc une mackinawite partiellement oxydée, de formule $\text{Fe}_{1-3x}^{\text{II}}\text{Fe}_{2x}^{\text{III}}\text{S}$.

On notera également que la mackinawite s'oxyde électrochimiquement en pyrite et, pour des potentiels plus élevés, en maghémite.

Enfin, comme la magnétite, la mackinawite possède de bonnes propriétés de conduction électrique. Des îlots de mackinawite peuvent donc constituer des sites cathodiques. Cette bonne conductivité pourrait être responsable de certains cas de corrosion localisés par couplage galvanique entre les sulfures de fer et l'acier [44].

- **La greigite**

La greigite est l'une des phases produites par l'oxydation de la mackinawite et sa formule chimique Fe_3S_4 peut aussi s'écrire $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{S}_4$. Sa structure de type spinelle est identique à celle de la magnétite Fe_3O_4 . L'empilement des ions S^{2-} présente une similitude forte avec celui qui constitue la base de la structure de la mackinawite [43-45-46]. Cette similitude explique d'ailleurs pourquoi l'oxydation de la mackinawite en greigite s'effectue, à température ambiante en atmosphère sèche sous l'effet d'oxydants tels que O_2 ou $\text{S}(0)$, via une transformation à l'état solide [42-43-46]. Cette transformation ne nécessite en effet qu'un réarrangement des cations du fer au sein du réseau cubique à faces centrées constitué par les atomes de soufre. En fait, l'oxydation in situ de $\text{Fe}(\text{II})$ en $\text{Fe}(\text{III})$ au sein de la structure de la mackinawite commence par la formation de la mackinawite partiellement oxydée et peut se poursuivre jusqu'à l'obtention de la greigite.

Notons que la greigite peut être obtenue par oxydation de la mackinawite en milieu anoxique acide ($\text{pH} \sim 3 - 4$) à 80°C [47].

- **La pyrite**

La pyrite est, comme la greigite, un produit de l'oxydation de la mackinawite [48]. Cependant, il ne s'agit pas de l'oxydation de $\text{Fe}(\text{II})$ en $\text{Fe}(\text{III})$, mais de l'oxydation de $\text{S}(-\text{II})$ en $\text{S}(-\text{I})$. Il s'agit d'un disulfure de fer surnommé, à cause de son aspect, « l'or des fous ». C'est le minéral sulfuré le plus abondant à la surface terrestre. Ce composé est d'ailleurs présent dans l'argilite du Callovo-Oxfordien de Bure [49-50] (cf. aussi tableau I.2). La structure de la pyrite est assez bien connue, sa composition également. La pyrite pure est de formule chimique FeS_2 avec une structure cubique de type NaCl .

L'étude de L. Truche [51-52] sur la réduction de la pyrite par l'hydrogène a permis de montrer que cette réaction est possible à des températures relativement basses (90°C) et que ces sous-produits sont la pyrrhotite et l'hydrogène sulfuré. D'autres études ont également montré que la pyrite pouvait se réduire à des potentiels relativement élevés dans certaines conditions (pH , pression partielle de H_2 , température...) [52-53].

Le diagramme d'équilibre potentiel-pH de la figure I.13 montre que la pyrite est stable sur un domaine relativement étendu. Cependant, à des potentiels relativement bas (inférieurs à $-0,5 \text{ V/ESH}$ à $\text{pH} 7$), la troilite FeS est la phase stable et pourrait donc résulter d'une réduction de la pyrite. Néanmoins, ce diagramme de Pourbaix est donné dans des conditions particulières puisque plusieurs produits de corrosion n'ont pas été considérés (produits de corrosion carbonatés par exemple) et pour une activité en fer et sulfures donnée. Notons aussi que si la troilite a été considérée ici en tant que composé de formule, un diagramme similaire peut être tracé avec la mackinawite FeS dont l'enthalpie libre de formation est très voisine de celle de la troilite [40,54].

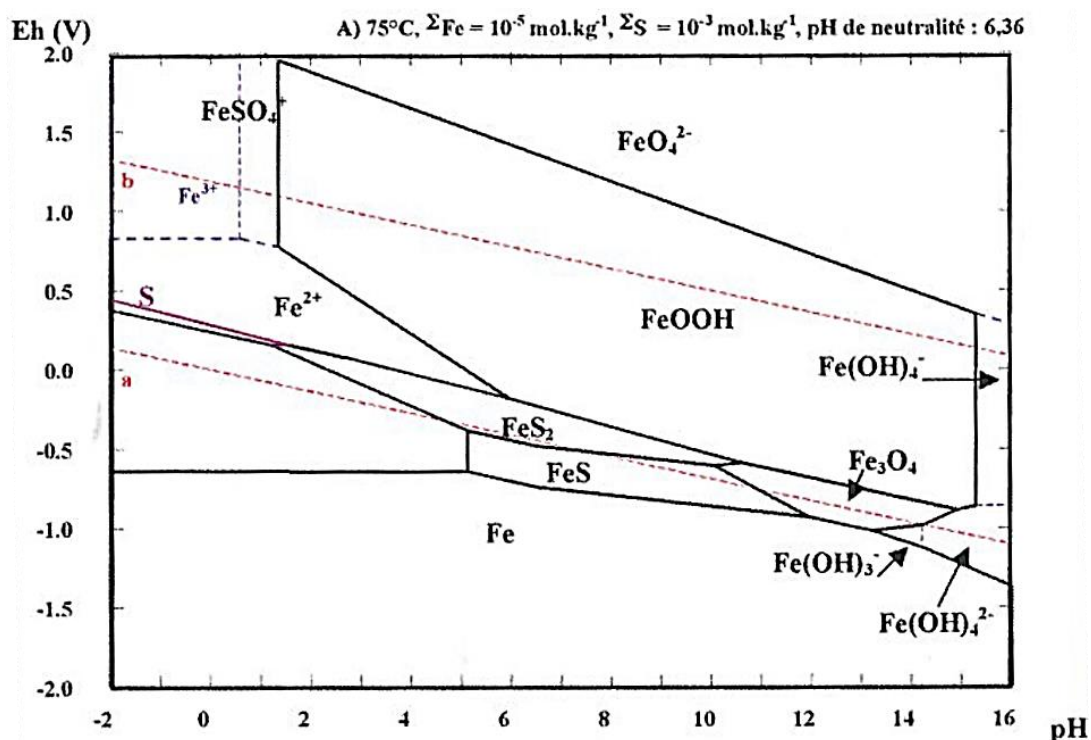


Figure I.13 : Diagramme E-pH d'équilibres stables du système Fe-S-H₂O à 75°C [28].

La pyrite est obtenue en milieu pétrolier comme produit de corrosion mais pour de fortes activités en H₂S. Ceci est illustré par la figure I.14.

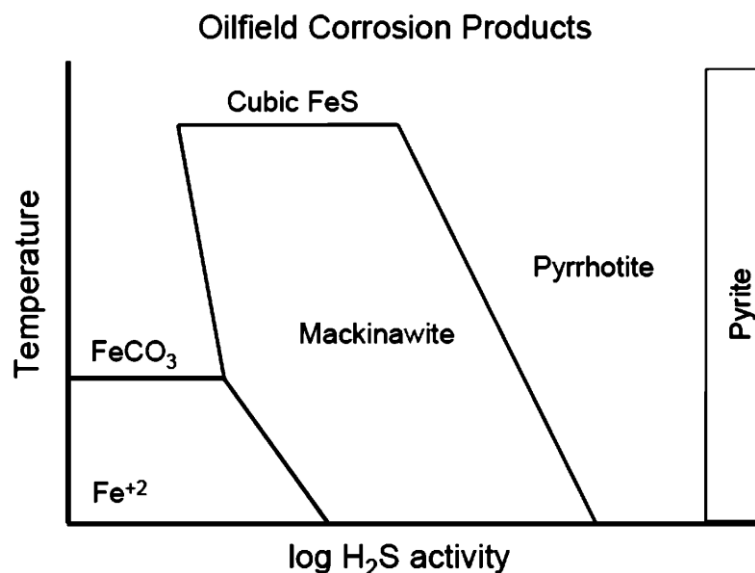


Figure I.14 : Produits de corrosion obtenus en milieu pétrolier en présence de CO₂ et de H₂S [55].

On peut sur ce diagramme observer la forte prédominance de la mackinawite. Lors de sa thèse [56], Bourdoiseau a étudié les conditions d'équilibre entre la mackinawite et la

sidérite. Il apparaît que lorsque le rapport des concentrations $[HS^-]/[HCO_3^-]$ atteint dans le milieu environnant la valeur seuil de 1/340, la sidérite est susceptible de se transformer en mackinawite. Cette approche théorique a été confrontée à une expérience ayant consisté à placer en solution sulfurée des objets archéologiques ferreux recouverts d'une couche principalement constituée de sidérite. Il a été montré qu'une couche de mackinawite se formait sur la couche préexistante de sidérite, phénomène interprété comme résultant de la transformation de la sidérite en mackinawite.

Les phénomènes de corrosion localisée des aciers au carbone les plus étudiés dans la littérature sont ceux liés à la présence de bactéries et notamment de bactéries sulfato-réductrices. Nous allons à présent nous intéresser à ces phénomènes.

I.5 – Corrosion influencée par les bactéries sulfato-réductrice (BSR)

La colonisation de l'environnement immédiat de l'acier par des BSR, microorganismes réduisant les sulfates en sulfures, va se traduire en premier lieu par la formation de sulfures de fer au sein de la couche de produits de corrosion. C'est donc souvent à partir de la détection de sulfures de fer que l'influence des BSR a été évoquée. Notons qu'une étude récente a confirmé la présence de BSR dans les couches de rouille d'objets archéologiques issus du site de Glinet [48].

Les micro-organismes peuvent modifier localement la composition du milieu, apporter de nouvelles réactions catalysées le plus souvent par des enzymes (réduction des sulfates par les BSR) et modifier l'état de surface de l'acier (ex : la rugosité...). De ce fait, la réaction limitante lors de la corrosion de l'acier peut être changée, et la vitesse de corrosion se verra modifiée. Il faut tout d'abord garder à l'esprit que la corrosion bactérienne reste de nature électrochimique et n'est pas une nouvelle forme de corrosion. C'est pourquoi on préfère employer le terme de corrosion influencée par les bactéries. La présence de colonies bactériennes, bien souvent sous la forme d'un biofilm, sur les aciers au carbone et inoxydables peut être accompagnée de l'augmentation du potentiel de corrosion du métal [57]. Les mesures de corrosion généralisée sur des aciers au carbone, en présence de bactéries sulfato-réductrices (BSR), montrent une augmentation de la vitesse de dissolution du métal d'un facteur 2 à 5 selon les milieux. Malgré cela, en condition anaérobie les vitesses de corrosion restent faibles : quelques dizaines de micromètres par an.

Une représentation schématique de la corrosion influencée par les BSR est présentée sur la figure I.15. Elle suppose une localisation de la dégradation bien que la présence de BSR n'induisse pas nécessairement une corrosion localisée. L'apparition d'une corrosion localisée est souvent associée à la formation d'une couche de sulfures de fer hétérogène. En effet, les zones recouvertes de sulfures de fer peuvent alors jouer le rôle de cathode, les zones métalliques non recouvertes jouant le rôle d'anode.

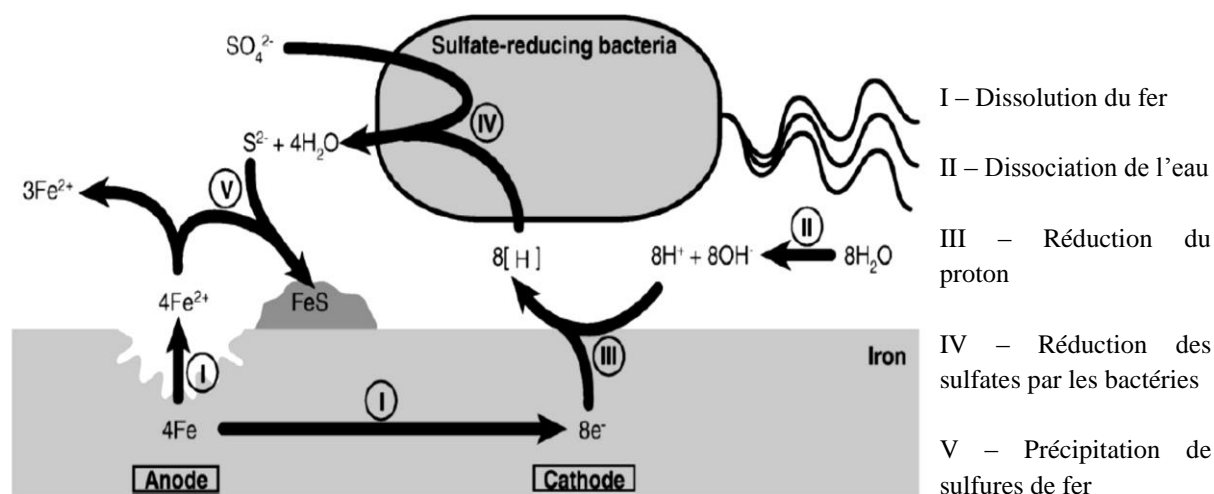


Figure I.15 : Représentation schématique de la corrosion influencée par les BSR [58].

Les BSR, ou plus généralement les bactéries sulfurogènes, peuvent croître dans des conditions physico-chimiques très variées. Certaines peuvent supporter une large gamme de salinité allant jusqu'à 100 g/L de NaCl alors que d'autres espèces ne supportent pas plus de 7 g/L de NaCl [59]. Des bactéries sulfato-réductrices ont été identifiées dans des milieux où le pH est voisin de 3 ou 4 (lacs volcaniques acides, sources thermales chaudes), mais leur optimum de pH est voisin de 7 [60]. De nombreux chercheurs ont étudié l'effet des bactéries sur le comportement des aciers immergés en eaux de mer de différents ports répartis dans le monde. Des travaux récents relatifs à la corrosion des aciers en milieu marin [61] se sont focalisés sur la caractérisation physico-chimique et biologique des couches de rouille. Des échantillons d'acier au carbone ont été placés sur différents sites portuaires, à différentes profondeurs et les produits de corrosion ont été analysés après 6 et 12 mois d'immersion. Il en ressort que la corrosion marine est globalement influencée par les bactéries car la mackinawite FeS est systématiquement observée (conjointement à la rouille verte sulfatée) dans les parties internes des couches de produits de corrosion. Ceci s'explique aisément car des couches épaisses de produits de corrosion permettent l'apparition de zones désaérées à la surface du métal. Ce phénomène est favorisé par la consommation de O_2 qui résulte de l'activité des bactéries aérobie présentes dans les strates externes de la couche recouvrant le métal. Ainsi, dans la plupart des cas, le matériau se dégrade de façon relativement uniforme car l'influence des BSR se généralise à l'ensemble de la surface.

Cependant la présence de BSR en milieu désaéré peut s'accompagner, dans certains cas, de corrosions localisées beaucoup plus sévères [62].

En tout état de cause, l'exemple de la corrosion marine montre que la présence de BSR et la production de sulfures qui lui est associée n'explique pas par elle-même les phénomènes très accélérés de corrosion localisée. A l'heure actuelle, l'origine des cas de corrosion localisée catastrophiques en milieu marin n'est donc pas totalement éclaircie. La principale

hypothèse reste la création accidentelle d'hétérogénéités (chocs et abrasion mécanique, notamment) à partir desquelles la corrosion localisée pourrait se développer et s'amplifier.

Une autre piste pourrait être liée à la présence de consortium de bactéries de différentes souches (associations de bactéries sulfo-oxydantes et sulfato-réductrices par exemple) agissant en symbiose et provoquant une accélération locale du processus de corrosion.

Enfin, les différentes études d'analogues archéologiques ont permis de révéler des phénomènes de corrosion influencée par les BSR sur des objets enterrés depuis des siècles. Des travaux [63-64] sur l'analyse de clous archéologiques (16^{ème} siècle) provenant du site de Glinet (Seine Maritime) ont clairement mis en évidence la présence de sulfures de fer dans la couche de produits de corrosion. De même, une étude récente de lingots gallo-romains ayant séjourné 2000 ans dans la mer Méditerranée [65] a permis de conclure à une influence mineure des BSR.

En conclusion, les phénomènes de corrosion influencés par les BSR ne se traduisent pas forcément par une accélération locale de la corrosion. Les phénomènes de corrosion accélérée par de tels micro-organismes impliquent des causes multiples et des effets de synergie qui ne sont pas encore clairement compris. Notons que dans des milieux où les sulfures ne peuvent être qu'issus du métabolisme bactériens, la présence de sulfures de fer constitue un bon indicateur de l'influence des BSR sur le phénomène de corrosion. La formation de ces sulfures de fer n'est pas toujours négative. Ces composés constitueront ainsi l'un des éléments prépondérants de notre sujet d'étude.

Par ailleurs, des travaux ont montré que les phénomènes résultant de l'action des bactéries sulfurogènes pouvaient parfois être simulés par l'ajout de Na_2S dans l'environnement. Ceci a notamment été observé pour des aciers inoxydables [66].

I.6 – Etudes des analogues archéologiques

Les objets archéologiques sont considérés dans notre cas comme un analogue pour l'étude à très long terme des processus de corrosion. En effet, ces objets sont les seuls témoins des phénomènes de corrosion se produisant sur de très longues durées. Leur étude permet d'identifier les produits de corrosion présents après des siècles ou des millénaires d'exposition au milieu corrosif et d'apporter des informations directes quant aux vitesses de corrosion atteintes après de telles durées. Les travaux de Neff [63] ont introduit une terminologie spécifique, qui désigne les quatre parties dont est constitué le système de corrosion (fig. I.16) :

- Le substrat métallique (SM), c'est-à-dire plus exactement le métal lui-même et les nombreuses inclusions qui caractérisent les matériaux archéologiques.

- La couche de produits denses (CPD), constituée de produits de corrosion ainsi que des éléments du substrat (inclusions par exemple) ne s'étant pas altérés aussi vite que le métal.
- Le milieu transformé (MT), constitué à la fois de produits de corrosion et d'éléments du sol, présentant également une concentration importante en fer dissous.
- Le sol, milieu dans lequel a lieu la corrosion.

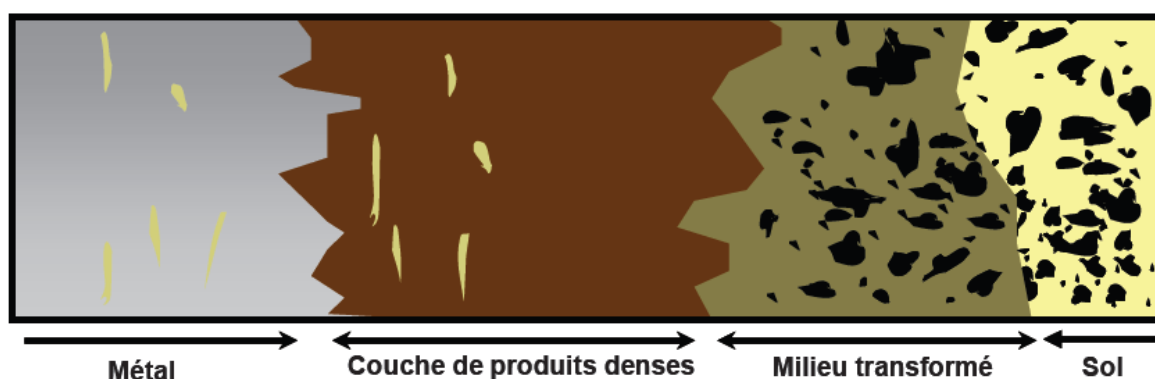


Figure I.16 : Schéma du système de corrosion et terminologie employée [63].

Les clous provenant du site de Glinet (16^{ème} siècle Normandie) ont été étudiés en détail. Ils nous intéressent particulièrement puisque ces objets ont subi une corrosion en milieu anoxique calco-carbonique à un pH voisin de 7 [67]. Les principaux produits de corrosion observés sont la sidérite, la chukanovite et la magnétite [12-14-15].

En résumé, la CPD est essentiellement constituée d'une strate interne de magnétite et chukanovite et d'une strate externe de sidérite. On notera également que de la sidérite dite « calciée » a été observée après des tests de corrosion sur acier [68]. Cette sidérite a également été observée à de nombreuses reprises sur des analogues archéologiques [14-15-67-63]. Il s'agit de sidérite où du calcium se substitue à une partie des atomes de fer. Des liserés de magnétite ont également été observés dans la CPD. Par ailleurs, des sulfures de fer ont été identifiés ponctuellement, essentiellement à l'interface CPD/MT. Le milieu ne contenant pas de sulfures dissous en l'absence de microorganismes, la présence de sulfures de fer est le signe d'une activité bactérienne sulfurogène, passée ou présente.

Enfin, la chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ est un produit de corrosion mis en évidence récemment sur des objets archéologiques [14-15] puis sur un acier corrodé sous argile à 80°C [77]. Le diagramme de Pourbaix présenté sur la figure I.17 montre que le domaine de stabilité de la chukanovite est entièrement compris dans celui de la sidérite. Aux pH typiques de l'eau

de Bure (voisins de 7) la chukanovite est métastable vis-à-vis de la sidérite. On notera que la chukanovite est malgré tout présente sur les analogues archéologiques. Une des hypothèses pouvant expliquer ce phénomène est que ce composé pourrait se former en premier, par précipitation à partir des ions Fe^{2+} produits par la dissolution du métal, puis se transformer en sidérite au cours du temps.

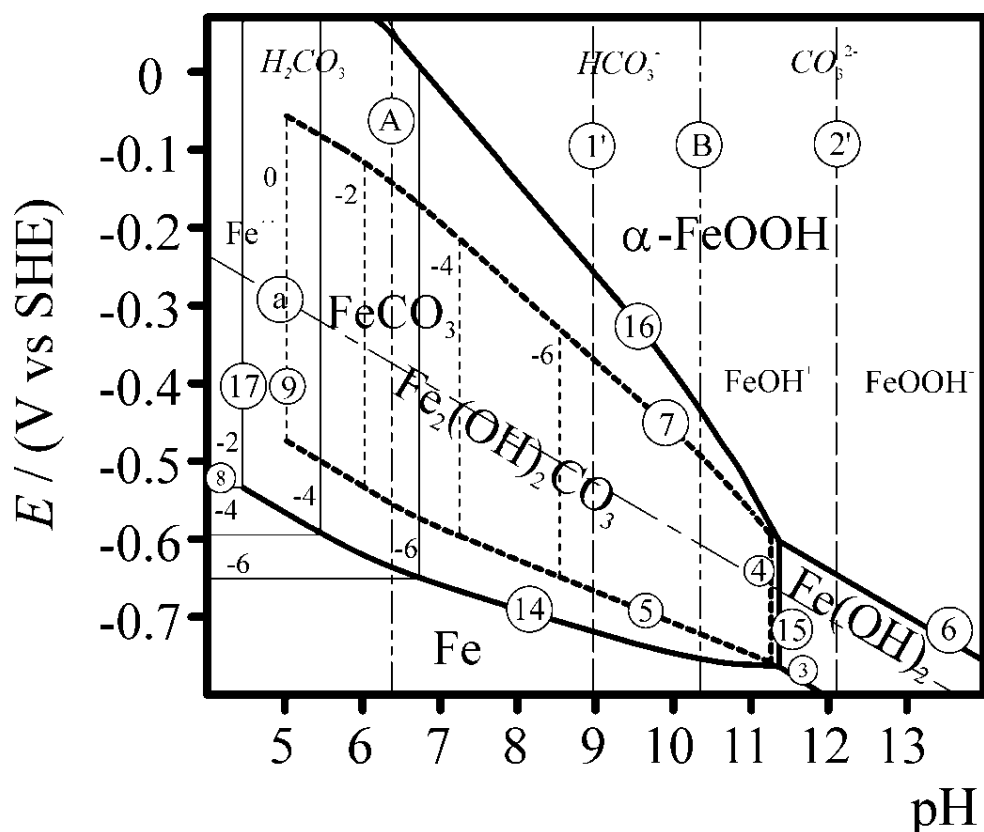


Figure I.17 : Diagramme d'équilibre E-pH du fer en milieu carbonaté à 25°C et une activité en espèces carbonates de 0,1 [68]. Superposition d'une partie du diagramme tracé en considérant la chukanovite (pointillés) au diagramme tracé en considérant la sidérite (traits pleins).

Des études ayant pour objet la synthèse de couches de produits de corrosion par polarisation anodique [69-70] ont montré que la chukanovite n'était obtenue qu'à des potentiels voisins du potentiel de corrosion et pour une faible gamme de concentrations en carbonates. Enfin, la présence d'ions sulfates [70] semblent favoriser sa formation. En revanche, la protection que peut apporter une couche de chukanovite sur un acier n'est pas encore connue.

On notera que la chukanovite a été très peu identifiée en milieu pétrolier [25]. Plusieurs paramètres pourraient expliquer son absence tels que les fortes concentrations en ions hydrogénocarbonates et le pH des solutions considérées. Cependant, la caractérisation récente de ce composé et les précautions devant être prises pendant son analyse (la chukanovite se transforme rapidement en présence d'oxygène), suggèrent qu'il ait pu être présent sans être identifié et donc mentionné.

Les travaux de Neff [63] et Saheb *et coll.* [14, 15, 29] ont cherché à établir les mécanismes de corrosion conduisant aux couches de produits denses (CPD) formées sur les objets archéologiques. Pour cela, de l'eau deutérée et des marqueurs aux sels de cuivre (Cu^{2+}) ont été utilisés lors de la remise en solution d'échantillons issus des objets archéologiques étudiés. Ces méthodes permettent de déterminer les zones de précipitation des produits de corrosion, c'est-à-dire les zones anodiques, et celles de réduction des agents oxydants, c'est-à-dire les zones cathodiques. Il a ainsi été observé que les CPD possédaient des propriétés conductrices, le cuivre résultant de la réduction des ions Cu^{2+} se formant en surface externe de la CPD. Toutefois, ce transport d'électrons n'est pas mis en évidence dans le cas où la magnétite adhère au métal. Ceci met en évidence que l'anode et la cathode peuvent être délocalisées et démontre l'importance des phases et de leurs localisations dans la CPD. La remise en corrosion du système en milieu deutéré confirme le fait que la porosité de la couche permet à l'eau de pénétrer jusqu'à quelques micromètres de l'interface métal/CPD. Des lamelles de cémentite Fe_3C ont pu être observées dans la CPD de certains objets archéologiques. Ces lamelles pourraient relier le métal au milieu [71]. Le même phénomène a été observé en milieu CO_2 dissous [72]. Crolet *et al.* [72] ont conclu que ces lamelles de cémentite non dissoutes pourraient être le siège de la réaction cathodique et donc jouer un rôle majeur sur la cinétique et la localisation de la corrosion.

On constate également que la rouille verte n'a jamais été observée sur des analogues archéologiques. Pourtant la rouille verte carbonatée, $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hydroxysel à valence mixte, a été observée en conditions anoxiques [67, 68] comme en présence d'oxygène [70, 71] dans des essais en laboratoire. La rouille verte a également pu être analysée sur des échantillons issus des essais MCO (cf. I.2) du laboratoire souterrain de Bure [1].

La rouille verte est une espèce s'oxydant rapidement à l'air et des précautions importantes sont nécessaires afin de pouvoir l'observer. Néanmoins, l'absence de ce composé sur les systèmes de corrosion archéologiques peut s'expliquer par la thermodynamique.

D'une manière générale, la thermodynamique montre que la rouille verte carbonatée est une phase métastable vis-à-vis de la sidérite. Sur la figure I.18, extraite de la publication [73], sont superposés deux diagrammes d'équilibre tension-pH, tous deux tracés à 25°C pour une activité en espèces carbonates de 0,1. Le diagramme en traits pleins a été construit en considérant la rouille verte carbonatée (appelée ici GRc), le diagramme en pointillés a été construit en considérant la sidérite.

Le domaine de stabilité de la rouille verte est entièrement compris dans celui de la sidérite. Il apparaît donc que la rouille verte carbonatée est métastable vis-à-vis de la sidérite. Elle pourrait se former aux stades initiaux du processus mais tendrait ensuite à se transformer spontanément en magnétite et en sidérite (ou en $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pour de faibles concentrations en

carbonate). La transformation spontanée de la rouille verte carbonatée en conditions anoxiques a en effet déjà été mise en évidence [75].

Un autre hydroxysel de Fe(II) a été également identifié dans la CPD d'analogues archéologiques, notamment dans celle de lingots de fer provenant d'une épave immergée au large des Saintes Maries de la Mer depuis environ deux mille ans [71]. Il s'agit en l'occurrence de l'hydroxychlorure ferreux $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, dont la formation en milieu marin résulte bien entendu de la forte concentration en ions Cl^- .

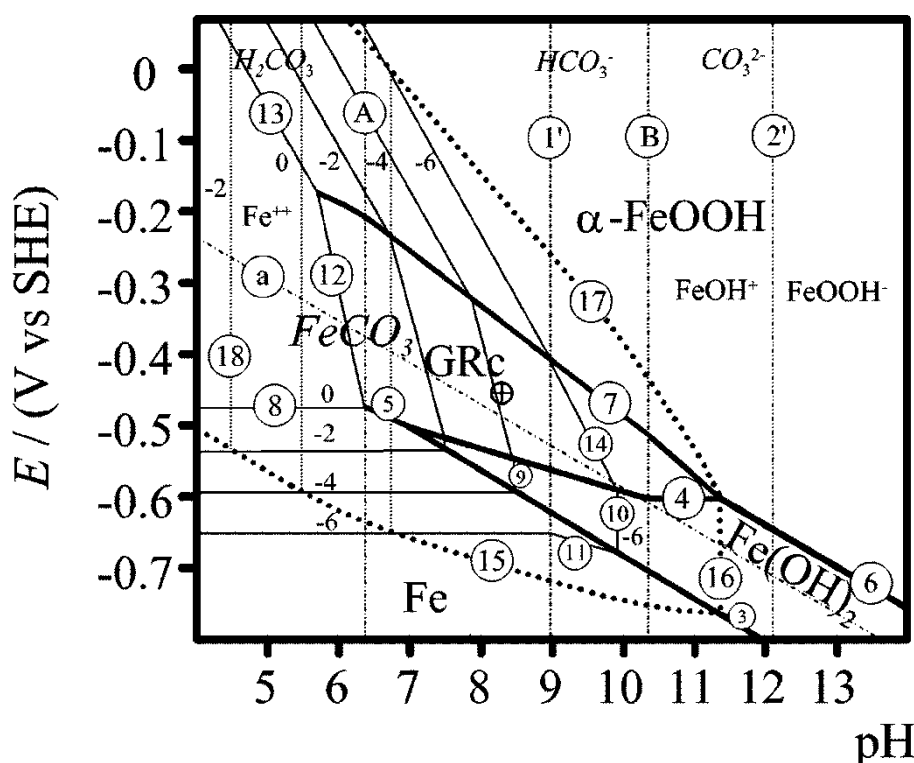


Figure I.18 : Diagrammes d'équilibre tension-pH du fer en milieu carbonaté ($T = 25^\circ\text{C}$ et activité en espèces carbonates = 0,1). Diagramme tracé en considérant la rouille verte carbonatée (traits pleins) superposé au diagramme tracé en considérant la sidérite (pointillés) [73].

Ce même composé a été identifié à la surface d'échantillons de l'expérimentation MCO [1], c'est-à-dire dans un milieu issu du site de stockage. Ce résultat est très surprenant. La phase $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ requiert en effet pour se former des concentrations en Cl^- très élevées [74]. Ainsi, même en milieu marin, il faut des conditions particulières à la surface du métal (légère diminution du pH et augmentation de la concentration en Cl^-) pour qu'elle soit stable vis-à-vis de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [71].

Le diagramme de Pourbaix de la figure I.19 montre que pour une forte activité en chlorures, cet hydroxychlorure ferreux se forme pour des potentiels relativement bas et des pH compris entre 6 et 7,5.

En conclusion, la nature des composés résultant de la corrosion du fer dépend fortement du milieu environnant. En milieu anoxique et carbonaté, différents produits de corrosion carbonatés peuvent précipiter à la surface de l'acier, suivant les valeurs de la température, du pH et des concentrations en carbonate et en Fe^{2+} . Les composés susceptibles

de se former en l'absence d'oxygène sont en l'occurrence la sidérite FeCO_3 [12-13], la rouille verte carbonatée, $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [75-76], et la chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ [67-68-77]. D'autres produits de corrosion comme la magnétite Fe_3O_4 peuvent également se former [69] mais également, si le milieu contient également des ions Cl^- , l'hydroxychlorure $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [1].

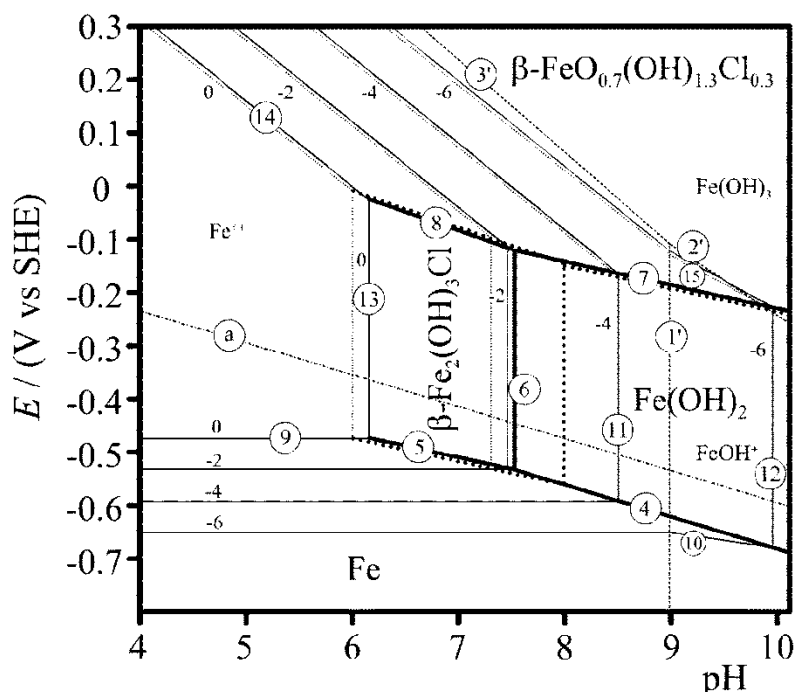


Figure I.19 : Diagramme de Pourbaix du fer dans des solutions concentrées en chlorures à 25°C, pour une activité en chlorures de 0,35 (traits pleins) et 1 (en pointillés, lignes 5-8 et 13-25) [71].

Il semble enfin que la couche de produits de corrosion joue un rôle primordial sur le processus de corrosion et notamment sur sa cinétique. Récemment, il a été montré qu'une couche nanométrique composée d'oxydes de fer (magnétite et maghémite) pourrait contrôler la cinétique de corrosion du système [78].

I.7 – Corrosion en milieu argileux

L'argile va fortement influencer le milieu en contact avec l'acier (ions présents en solution, pH, potentiel redox) et donc la corrosion. La roche argileuse va avoir également un effet sur la diffusion et le transport de matière du métal au milieu et inversement. Une couche d'argile de 500 μm simplement déposée sur une électrode d'acier entrave suffisamment le transport des espèces, et notamment celui de l'oxygène, pour provoquer une modification radicale des produits de corrosion formés [16].

De nombreuses études ont été réalisées en milieu argileux. L'acier ou le fer sont utilisés sous forme de poudre ou d'échantillon massif, deux situations correspondant à des surfaces réactionnelles très différentes et donc à des paramètres tels que concentration en

Fe(II) dissous, pH... très différents. Différentes argiles ont été utilisées lors de ces essais, notamment des argiles purifiées (smectites, kaolinites), de la bentonite ou encore de l'argilite du Callovo-Oxfordien provenant du site du laboratoire souterrain de Bure. Les argiles constituent un milieu complexe, pouvant être réactif, et la comparaison entre différentes argiles peut permettre de révéler l'effet de certains paramètres. Ces expériences sont le plus souvent réalisées à 80-90°C afin d'être proches des conditions de stockage.

Ces études ont pour objectif de mieux comprendre les paramètres influant sur la corrosion, de déterminer les réactions pouvant avoir lieu et les produits de corrosion en résultant. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux effets de l'argile sur les produits de corrosion formés et les vitesses de corrosion. Le tableau I.4 présente une synthèse des principales études répertoriées.

Tableau I.4. Corrosion du fer et des aciers en milieu argileux : synthèse.

Publication	Matériaux et milieux utilisés	Conditions expérimentales	Technique de caractérisation	Résultats
CARLSON <i>ET COLL.</i> , 2007 [79]	MX-80. Tige d'acier au carbone, coupons d'acier au carbone et fonte. Eau porale synthétique.	45 jours 30 et 50 °C 900 et 350 jours	MEB-EDS, MET, FTIR, spectroscopie Mossbauer, Raman	Formation de magnétite, hématite et goethite sur le coupon, seulement magnétite identifiée sur la tige.
DE COMBARIEU <i>ET COLL.</i> , 2007 [80]	Poudre de fer (S = 0,26 m ² /g) COX (poudre, S = 36,6 m ² /g). Eau déminéralisée	1 à 6 mois 80 et 300 °C Fe/A = 1 S/L = 1/1 et 4/10 Anoxique	MEB-EDS, BET, DRX, spectroscopie Mossbauer	Vitesse de corrosion 1,4 µm/an ; 2 fois plus élevée que celle mesurée dans l'eau. Pas de formation de magnétite avant 3 mois.
JEANNIN <i>ET COLL.</i> , 2010 [81]	Silice, kaolinite, chlorite, montmorillonite. Disque d'aciers. Solution 0,5 mol.L ⁻¹ NaCl (pH 7) (électrodes avec dépôts)	2,5 heures et 20 heures Oxique/Anoxique 25°C	µRaman	Influence des phases argileuses au contact sur les processus de corrosion : barrière plus ou moins poreuse, chimie particulière à l'interface Importance de la structure, interface parfaite ou non, limite la corrosion généralisée mais la présence de pores de taille élevée favorise la corrosion par piqûres. Formation de rouille verte chlorurée.
JEANNIN <i>ET COLL.</i> , 2011 [16]	Silice, kaolinite, chlorite, montmorillonite. Disque d'aciers Solution 0,1 M NaHCO ₃ (pH 8,2) (électrodes avec dépôts)	2,5 heures et 20 heures 25°C	µRaman	Couche minérale peut limiter la formation de la couche d'oxyde passivante et influe sur la nature de la couche passivante. Très faible concentration en oxygène dissous à l'interface avec le métal. Formation de RV carbonatée et de sidérite. Couche minérale adhérente.
MARTIN <i>ET COLL.</i> , 2008 [82]	MX-80 Tige d'acier non allié Tige de fer métal	8 mois 90 °C	MEB-EDS, µRaman, XANES, µXRD, µXRF,	Magnétite en couche interne, sidérite calcifiée en couche externe. Vitesse de corrosion estimée par gravimétrie à 9,5 µm/an.
DAUZERES <i>ET COLL.</i> , 2013 [83]	Disque d'acier Argilite de Tournemire, recompactée (forte porosité, conditions de saturation mal connues)	10 ans	MEB-EDS, µRaman, DRX	Auréoles de couleur rouge dans l'argile Goethite, lépidocrocite et gypse identifiés : conditions oxydantes. Corrosion par piqûres. Formation de magnétite non stable qui se transforme en goethite et lépidocrocite, dissolution de la calcite,
SCHLEGEL <i>ET COLL.</i> , 2008 [84]	Tige de fer métal Argilite de Bure	8 mois 90 °C 50 bars	µXRD, µXRF, µRaman, MEB-EDS	Faciès comparables à ceux retrouvés sur les analogues archéologiques : PC : magnétite + Fe-phyllosilicate. Argilite MT : sidérite (Ca substituée). Dissolution calcite et matrice argileuse supposée.
SCHLEGEL <i>ET COLL.</i> , 2010 [77]	Barreau de fer COX	4 mois 90 °C 50 bars Potentiel de corrosion et polarisation anodique	Tomographie aux rayons X, MEB-EDS, µXRD, µRaman	Couches de corrosion comparables à ceux des analogues archéologiques observés. Mise en évidence de fractures : migration du fer. Chukanovite et sidérite observées.
NECIB <i>ET COLL.</i> , 2013 [1]	Différentes nuances d'acier (A37, P235, P275, SA 516) dans l'eau porale du site de Bure à 85°C	Plusieurs mois Différentes de corrosion à l'abandon selon les échantillons	µRaman, MEB-EDS, DRX	Sidérite et magnétite principaux produits de corrosion analysés. Présences de chukanovite, silicates de fer, sulfures de fer dont mackinawite...Présence de β-Fe ₂ (OH) ₂ Cl sur certains échantillons. Présences de BTR et BSR

Le mode de broyage de l'argile n'est pas mentionné dans ce tableau, même s'il peut avoir un effet sur la composition de l'eau porale et sur la corrosion. En effet, les phénomènes sont tributaires de la taille des particules et de l'état d'oxydation de l'argilite. Ces études ont été réalisées avec différentes nuances d'acier au carbone et avec du fer. Cependant, il apparaît que la nature de l'acier ne semble pas jouer un rôle majeur, que ce soit sur les vitesses de corrosion ou sur la nature des couches de produits formées (les deux étant liées).

Il apparaît au vu de ces études que plusieurs paramètres jouent un rôle important sur la corrosion de l'acier : température, compactage de l'argilite, électrolyte, temps, géométrie de l'échantillon l'acier... De l'oxygène peut également être emprisonnée dans l'argile de certains de ces essais. Son rôle peut alors être important au début du processus de corrosion mais il devient négligeable pour des temps longs.

Les vitesses de corrosion mesurées sont des vitesses moyennes. En réalité, la vitesse de corrosion en fin d'expérience est probablement plus faible que la vitesse de corrosion moyenne mesurée sur l'ensemble de l'essai.

Lors de l'analyse de ces résultats nous nous concentrerons principalement sur la nature des produits de corrosion et non sur l'argile qui elle-même va subir des transformations.

On notera tout d'abord qu'aucun de ces auteurs ne mentionnent de cas de corrosion localisée sévère, hormis dans certains cas très spécifiques. C'est le cas de l'étude de Jeannin *et coll.* [81] où sont considérées des concentrations en chlorures beaucoup plus importantes (0,5 M) que celles caractéristiques des conditions de stockage.

La magnétite est l'un des principaux produits de corrosion observés sur coupons lors de ces essais. Elle est observée le plus souvent à l'interface avec le métal. Elle est généralement considérée comme protectrice, ce qui expliquerait la faiblesse des valeurs de vitesses de corrosion mesurées.

Cependant, il semble que les vitesses de corrosion sous argile soient plus grandes que celles mesurées en solution dans les mêmes conditions [77, 84]. Ces essais sont cependant réalisés sur des temps relativement courts. Ceci proviendrait de la migration des ions ferreux dans la solution puis de leur sorption dans l'argile. Ce phénomène rendrait alors la quantité de fer disponible trop faible pour former une couche passivante lors du début du processus de corrosion. D'ailleurs, la différence observée entre les vitesses de corrosion en solution et dans l'argile tend à se réduire au cours du temps.

Dans la plupart des cas, des produits de corrosion carbonatés (sidérite et ou chukanovite) ont été observés. La sidérite contient le plus souvent du calcium (sidérite calcifiée). Ces phases sont en général plus éloignées du métal que la magnétite, comme l'illustre la figure I.20. Sur ce schéma, il est rappelé que la réduction de l'eau pourrait avoir lieu non plus sur le fer mais sur la magnétite, voire sur la couche de sidérite calcifiée.

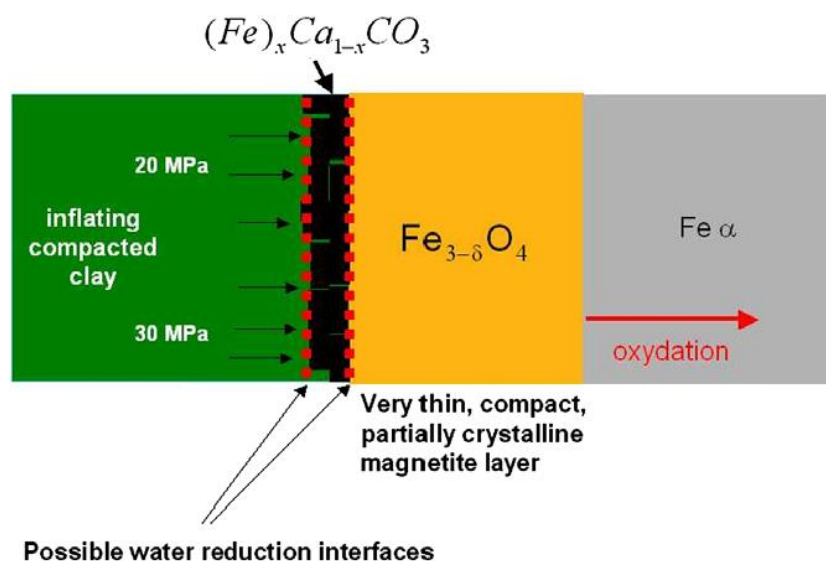


Figure I.20 : Schéma en coupe de la couche de produits de corrosion observée après 8 mois à 90°C dans la bentonite MX80 [82].

La formation d'oxyhydroxydes ferriques (goethite, lépidocrocite, etc.) [79,84] est expliquée par la présence d'oxygène lors du début des expérimentations.

Certains auteurs ont comparé les couches de produits de corrosion obtenues à celles des analogues archéologiques, en reprenant la terminologie correspondante [63]. Sur le schéma de la figure I.21, on distingue :

- Une couche à la surface du métal le plus souvent constituée de magnétite. Cette couche peut être dénommée couche interne de produit dense (iDPL).
- Une couche plus externe de produits denses (eDPL) composée de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de phyllosilicate de fer.
- Une couche surmontant la couche de produit dense, considéré comme étant le milieu transformé (TML transformed medium layer). Cette zone est due à l'altération de l'argilite et à la diffusion des ions Fe^{2+} dans l'argilite. On va retrouver dans cette couche des produits de corrosion (sidérite majoritairement) et des constituants de l'argilite : quartz, pyrite...
- La dernière couche est constituée par la matrice argileuse préservée, même si dans certains cas des modifications de l'argile ont pu être observées comme des enrichissements ou des appauvrissements en certains éléments.

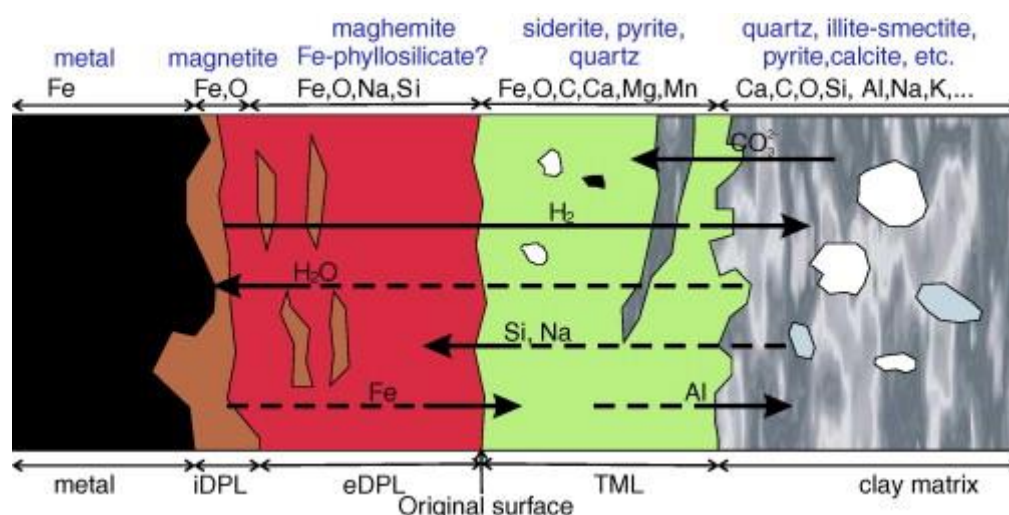


Figure I.21 : Schéma en coupe de la couche de corrosion et diffusions des éléments à l'interface fer/argile du COX [83].

On notera que cette étude, comme plusieurs autres, met en évidence la présence de produits de corrosion riches en silicium de type phyllosilicates de fer. Ces produits sont difficilement identifiables car le plus souvent très mal cristallisés. Ils résultent des interactions entre les argiles et les produits de la dissolution du fer.

La formation de sulfures de fer a été également mentionnée dans certaines expériences. Elle pourrait être liée à la présence de bactéries sulfato-réductrices se multipliant après un temps d'acclimatation au milieu. Des études récentes ont identifié des bactéries sulfato-réductrices (BSR) sur le site de stockage souterrain de Bure, bactéries introduites par l'intervention humaine ou déjà présentes au préalable, mais dans les deux cas susceptibles de se développer. Outre les BSR, des bactéries ferri-réductrices (BFR), méthanogènes ou dénitrifiantes ont été identifiées, que ce soit au sein des formations argileuses du Callovo-Oxfordien de Bure [1,85], ou dans l'argile du Mont Terri [86-87-88]. Ces bactéries sont cependant présentes en quantité limitée.

Enfin, Schlegel *et coll.* [77] ont réalisé le même type d'expériences en activant le phénomène de corrosion en imposant un courant anodique correspondant à une vitesse de corrosion de 105 $\mu\text{m}/\text{mois}$. Il est apparu que, malgré cette augmentation artificielle de la cinétique, les faciès de corrosion étaient comparables à ceux observés sur des durées plus longues et même sur des objets archéologiques [67]. Ceci permet de réaliser des couches de corrosion comparables à celles attendues pour des temps longs en un temps beaucoup plus court.

Ceci laisse entrevoir la possibilité de réaliser des couches de produits de corrosion dans des conditions spécifiques avant de changer ces conditions, de façon à étudier la réponse du système à une modification du milieu. Cette idée est à la base de notre travail de thèse.

REFERENCES :

- [1] S. Necib Ammour. Note technique Expérimentation MCO, Essai « Etat de corrosion/gravimétrie » installation et premiers résultats, 2013.
- [2] Tomo Suzuki-Muresan , Johan Vandenborre, Abdesselam Abdelouas, Bernd Grambow. Solution controls for dissolved silica at 25, 50 and 90°C for quartz, Callovo-Oxfordian claystone, illite and MX80 bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth* 36 (2011) 1648–1660.
- [3] Gaucher. E, C. Robelin, J. M. Matray, G. Negrel, Y. Gros, J. F. Heitz, A. Vinsot, H. Rebours, A. Cassabagnere, and A. Bouchet, ANDRA underground research laboratory: Interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovo-Oxfordian Formation by investigative drilling. *Physics and Chemistry of the Earth* 29 (2004) 55-77.
- [4] B. Yven, S. Sammartino, Y. Geraud, F. Homand and F Villieras. Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne region (eastern Paris Basin). *Mém. Soc. géol. France*, n.s., 178 (2007) 73-90.
- [5] S. Nesic, B.F.M Pots, J. Postlethwaite, N. Thevenot. J. Superposition of Diffusion and Chemical Reaction Controlled Limiting Currents-Application to CO₂ Corrosion. *Corrosion Science and Engineering* 1466 (1995).
- [6] C De Waard, D.E. Milliams. Carbonic acid corrosion of steel. *Corrosion*, 31 (1975) 178.
- [7] de Waard C., Lotz U. & Milliams D.E. Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipeline. *Corrosion* 47 (1991) 976 – 985.
- [8] B R Linter and G T Burstein. Reactions of Pipeline Steels in Carbon Dioxide Solutions. *Corrosion Science* 41 (1999) 117.
- [9] J. L. Mora-Mendoza, S.Turgoose. Fe₃C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO₂ systems under turbulent flow conditions. *Corrosion Science* 44 (2002) 1223.
- [10] E. B. Castro, J. R. Vilche, A. J. Arvia, Iron dissolution and passivation in K₂CO₃-KHCO₃ solutions. rotating ring disc electrode and XPS studies. *Corrosion Science* 32 (1991) 37-50.
- [11] P. Bénézech, J.L. Dandurand, J.C. Harrichoury. Solubility product of siderite (FeCO₃) as a function of temperature (25-250°C). *Chemical Geology* 265 (2009) 3–12.
- [12] C. Rémazeilles, Ph. Refait, Fe(II) hydroxycarbonate Fe₂(OH)₂CO₃ (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Polyhedron* 28 (2009) 749-756.
- [13] G. Palombarini, M. Carbucicchio. Phase composition and distribution of corrosion products grown on galvanised steel in contact with hot water. *Hyperfine Interactions* 167 (2006) 791-796.
- [14] M. Saheb, D. Neff, L. Bellot-Gurlet and P. Dillmann. Raman study of a deuterated iron hydroxycarbonate to assess long-term corrosion mechanisms in anoxic soils . *Journal of Raman Spectroscopy* 42 (2011) 1100.

- [15] M. Saheb, D. Neff, P. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy. Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts. *Journal of Nuclear Materials* 379 (2008) 118.
- [16] M. Jeannin, D. Calonnec, R. Sabot, Ph. Refait. Role of a clay sediment deposit on the passivity of carbon steel in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ solutions. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1466–1475.
- [17] Al-Hassan. S, Mishra. B, Olson. D.L & Salama M.M. Effect of Microstructure on Corrosion of Steels in Aqueous Solutions Containing Carbon Dioxide. *Corrosion* 54 (1998) 480-491.
- [18] Zhang. Y, Pang. X, Qu .S, Li. X & Gao K. Discussion of the CO_2 corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. *Corrosion Science* 59 (2012) 186-197.
- [19] W. Sun, S. Nesic, Basics Revisited: Kinetics of Iron Carbonate Scale Precipitation in CO_2 Corrosion. *NACE Corrosion/06 Conference*, paper n°06365, (2006).
- [20] J.L. Crolet, N. Thevenot, S. Nesic. Role of Conductive Corrosion Products on the Protectiveness of Corrosion Layers”, *NACE Corrosion/96 Conference*, paper n°4, (1996).
- [21] M. Gao, X. Pang, K. Gao. The growth mechanism of CO_2 corrosion product films. *Corrosion Science* 53 (2011) 557–568.
- [22] M. Reffass, R. Sabot, C. Savall, M. Jeannin, J. Creus, Ph. Refait. Localised corrosion of carbon steel in $\text{NaHCO}_3/\text{NaCl}$ electrolytes: role of Fe(II)-containing compounds. *Corrosion Science* 48 (2006) 709–726.
- [23] J.K. Heuer, J.F. Stubbs. An XPS characterization of FeCO_3 films from CO_2 corrosion. *Corrosion Science* 41 (1999) 1231-1243.
- [24] M. Honarvar Nazari, S.R. Allahkaram, M.B. Kermani. The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO_2 corrosion of grade X70 steel. *Materials & Design* 31 (2010) 3559–3563.
- [25] Jiabin Han, David Young, and Srdjan Nešić. Characterization of the Passive Film on Mild Steel in CO_2 Environments. *NACE Corrosion/08 Conference*, paper n°2511 (2008).
- [26] Jiabin Han, David Young, Hendrik Colijn, Akhilesh Tripathi and Srdjan Nesic. Chemistry and Structure of the Passive Film on Mild Steel in CO_2 Corrosion Environment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 6296–6302.
- [27] Jiabin Han, Srdjan Nešić and Bruce N. Brown. Galvanic model for localized CO_2 corrosion. *NACE Corrosion/08 Conference*, paper n°2687, (2008).
- [28] J Chivot. Fonctions thermodynamiques, diagramme de solubilité, diagramme E-pH des systèmes $\text{Fe-H}_2\text{O}$, $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Fe-S H}_2\text{O}$, $\text{Cr-H}_2\text{O}$ et $\text{Ni-H}_2\text{O}$ en fonction de la température. Collection Sciences et techniques, Matériaux, Publication Andra (2004).
- [29] Thèse de Mandana SAHEB-DJAHROMI, (2009) Université de Paris Est.
- [30] Jiabin Han, Yang Yang, Srdjan Nesic and Bruce N Brown. Roles Of Passivation And Galvanic Effects In Localized CO_2 Corrosion Of Mild Steel. *NACE Corrosion/08 Conference*, paper n°08332, (2008).

- [31] Fushimi, K., Yamamuro, T., Seo, M. Hydrogen generation from a single crystal magnetite coupled galvanically with a carbon steel in sulfate solution. *Corrosion Science* 44 (2002) 611-623.
- [32] Greco, Edward C., and William B. Wright, Corrosion, Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System. *Corrosion* 18 (1962) 119-124.
- [33] Stephen N. Smith, Michael W. Joosten. Corrosion of Carbon Steel by H₂S in CO₂ Containing Oilfield Environments. *NACE Corrosion/06 Conference*, paper n°06115, (2006).
- [34] Martin, R.L., and R.R. Annand. Accelerated Corrosion of Steel by Suspended Iron Sulfides in Brine. *Corrosion* 36 (1981) 297-301.
- [35] M. Singer, B. Brown, A. Camacho, S. Nesic, Combined Effect of CO₂, H₂S and Acetic Acid on Bottom of the Line Corrosion. *NACE Corrosion/07 Conference*, paper n° 07661, (2007).
- [36] S. Nesic, J. Postlethwaite, S. Olsen. An Electrochemical Model for Prediction of the Corrosion of Mild Steel in Aqueous CO₂ Solutions, *J. Corrosion* 52 (1996) 280.
- [37] J. Kittel, F. Ropital, F. Grosjean, E.M.M. Sutter, B. Tribollet. Corrosion mechanisms in aqueous solutions containing dissolved H₂S. Part 1: Characterisation of H₂S reduction on a 316L rotating disc electrode. *Corrosion Science* 66 (2013) 324–329.
- [38] J. Kvarekval and R. Nyborg. Formation of Multilayer Iron Sulfide Films During High Temperature CO₂/H₂S Corrosion of Carbon Steel. *NACE Corrosion/03 Conference*, paper n°03339, (2003).
- [39] Brent W.A. Sherar, Peter G. Keech, David W. Shoesmith. The Effect of Sulfide On Carbon Steel Corrosion In Anaerobic Near-Neutral Saline Solutions. *NACE Corrosion/12 Conference*, paper n° 1072, (2012).
- [40] D. Rickard, G.W. Luther III, Chemistry of iron sulfides. *Chemical Review* 107 (2007) 514-562.
- [41] H. Ohfuji, D. Rickard. High resolution transmission electron microscopic study of synthetic nanocrystalline mackinawite. *Earth Planet. Sci. Letters* (2006) 227-233.
- [42] J.A. Bourdoiseau, M. Jeannin, R. Sabot, C. Rémazeilles, Ph. Refait. Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation. *Corrosion Science*. 50 (2008) 3247-3255.
- [43] D. Rickard, A. Griffith, A. Oldroyd, I.B. Butler, E. Lopez-Capel, D.A.C. Manning, D.C. Apperley, The composition of nanoparticulate mackinawite, tetragonal iron(II) monosulfide. *Chemical Geology* 235 (2006) 286-298.
- [44] Matilde F. de Romero. The Mechanism of SRB Action in MIC, Based on Sulfide Corrosion and Iron Sulfide Corrosion Products. *NACE Corrosion/05 Conference*, paper n°05481, (2005).
- [45] A Hernandez-Espejel, M Palomar-Pardavé, R Cabrera-Sierra, M Romero-Romo, M.T Ramírez-Silva, E.M Arce-Estrada. Kinetics and mechanism of the electrochemical formation of iron oxydation products on steel immersed in sour acid media. *J. Phys. Chem B*. 115 (2011) 1833–1841.

- [46] A.R. Lennie, S.A.T. Redfern, P.E. Champness, C.P. Stoddart, P.F. Schofield, D.J. Vaughan. Transformation of mackinawite to greigite: An in situ X-ray powder diffraction and transmission electron microscope study. *American Mineralogist* 82 (1997) 302-309.
- [47] J.-A. Bourdoiseau, M. Jeannin, C. Rémazeilles, R. Sabot, Ph. Refait. The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 42 (2011) 496-504.
- [48] C. Rémazeilles, A. Dheilly, S. Sablé, I. Lanneluc, D. Neff, Ph. Refait. Microbiologically influenced corrosion process of archaeological iron nails from the sixteenth century. *Corros. Eng. Sci. Technol.* 45 (2010) 388-394.
- [49] E. Gaucher, C. Robelin, J.M. Matray, G. Negral, Y. Gros, J.F. Heitz, A. Vinsot, H. Rebours, A. Cassagnabere, A. Bouchet. ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian–Oxfordian formation by investigative drilling. *Phys. Chem. Earth*. 29 (2004) 55.
- [50] G. de Combarieu, P. Barboux, Y. Minet. Iron corrosion in Callovo–Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modeling. *Phys. Chem. Earth*. 32 (2007) 346.
- [51] Laurent Truche, thèse, Université de Toulouse, (2009).
- [52] L. Truche, Gilles Berger, Christine Destrigneville, Damien Guillaume, Eric Giffaut. Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90 and 180 °C and 180 ns between 90 and 180 °C: Implications for nuclear waste disposal *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 74 (2010) 2894–2914.
- [53] W. Zhao Wei Zhao, Hong Zhu, Zhi-Min Zong, Jian-Hua Xia, Xian-Yong Wei. Electrochemical reduction of pyrite in aqueous NaCl solution. *Fuel* 84 (2005) 235–238.
- [54] Liane G Benning, Rick T Wilkin, H.L Barnes. Reaction pathways in the Fe–S system below 100 °C. *Chemical Geology*. Volume 167, Issues 1–2, 5 June 2000, Pages 25–51
- [55] Smith, S.N. and J.L. Pacheco. Prediction of Corrosion in Slightly Sour Environments. *NACE Corrosion/02 Conference*, paper n°02241 (2002).
- [56] J.A. Bourdoiseau, Thèse, Université de La Rochelle, 2011.
- [57] C. Marconnet, C. Dagbert, M. Roy, D. Féron. Comportement d'aciers inoxydables en eaux naturelles. *Matériaux & Techniques* 93 (2005) 83-90.
- [58] Mori, K., Tsurumaru, H., and Harayama. S. Iron corrosion activity of anaerobic hydrogen-consuming microorganisms isolated from oil facilities. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 110 (2010) 426-430.
- [59] Catherine Dagbert, Biocorrosion, Technique de l'ingénieur, cor130.
- [60] Crolet. J.L, Daumas. L, Magot. M, Régulation du pH par les bactéries sulfato-réductrices. *Matériaux et techniques* 80 (1992) 70-77.
- [61] S. Pineau, R. Sabot, L. Quillet, M. Jeannin, Ch. Caplat, I. Dupont-Morral, Ph. Refait. Formation of the Fe(II)(Itiohydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase. *Corrosion Science* 50 (2008) 1099-1111.
- [62] R. Marchal. Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer. *Oil & Gas Science and Technology* 54 (1999) 649-659.
- [63] D. Neff, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2003.

- [64] E. Véga, Thèse, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2004.
- [65] C. Rémazeilles, D. Neff, F. Kergourlay, E. Foy, E. Conforto, E. Guilminot, S. Reguer, Ph. Refait, Ph. Dillmann. Mechanism of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater. *Corrosion Science*. 51, (2009), 2932-2941.
- [66] M. Libert, L. Esnault et D. Feron. Biocorrosion en conditions de stockage géologique de déchets radioactifs. *Matériaux & Techniques* 99 (2011) 581–589.
- [67] Saheb M, Descostes M, Neff D, Matthiesen H, Michelin A. et Dillmann P. Iron corrosion in an anoxic soil: Comparison between thermodynamic modelling and ferrous archaeological artefacts characterised along with the local in situ geochemical conditions. *Applied Geochemistry* 25 (2010) 1937-1948.
- [68] I. Azoulay, C. Rémazeilles, Ph. Refait. Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media. *Corrosion Science* 58 (2012) 229–236.
- [69] T. Nishimura, J. Dong, Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media. *Journal of Power and Energy Systems* 3 (2009) 23.
- [70] Ph. Refait, J.A. Bourdoiseau, M. Jeannin, D.D. Nguyen, A. Romaine, R. Sabot. Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions. *Electrochimica Acta* 79 (2012) 210– 217.
- [71] C. Rémazeilles , D. Neff , F. Kergourlay, E. Foy, E. Conforto, E. Guilminot, S. Reguer , Ph. Refait , Ph. Dillmann. Mechanism of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater. *Corrosion Science* 51 (2009) 2932–2941.
- [72] J.L. Crolet, N. Thevenot, and S. Nesic . Role of Conductive Corrosion Products in the Protectiveness of Corrosion Layers. *NACE Corrosion/98 Conference*, paper n°030194, (1998).
- [73] M. Abdelmoula, Ph. Refait, S. H. Drissi, J. P. JMihe, J.-M.R. Génin. Conversion electron Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of the formation of carbonate-containing green rust one by corrosion of metallic iron in NaHCO_3 solutions. *Corrosion Science* 38 (1996) 623 – 633.
- [74] C. Rémazeilles, Ph. Refait. Formation, fast oxidation and thermodynamic data of Fe(II) hydroxychlorides. *Corrosion Science* 50 (2008) 856-864.
- [75] L. Legrand, S. Savoye, A. Chausse, R. Messina. Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate. *Electrochimica Acta* 46 (2000) 111–117.
- [76] L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin, A. Chaussé, J.-M.R. Génin. Electrochemical formation of a new Fe(II) Fe(III) hydroxy-carbonate green rust: characterisation and morphology. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1815–1822.
- [77] M. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Pret, E. Foy. Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water-Saturated Conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1503-1508.

- [78] A. Michelin, E. Drouet, E. Foy, J. J. Dynes, D. Neff and P. Dillmann. Investigation at the nanometre scale on the corrosion mechanisms of archaeological ferrous artefacts by STXM. *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 59.
- [79] Liisa Carlson, Ola Karnland, Virginia M. Oversby, Andy P. Rance, Nick R. Smart, Margit Snellman, Marjut Vahanen, Lars O. Werme. Experimental studies of the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth* 32 (2007) 334–345.
- [80] G. de Combarieu, P. Barboux, Y. Minet. Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modeling. *Physics and Chemistry of the Earth*. 32 (2007) 346–358.
- [81] Jeannin, M, Calonnec, D, Sabot, R, and Refait, P. Role of a clay sediment deposit on the corrosion of carbon steel in 0.5 mol L⁻¹ NaCl solutions. *Corrosion Science* 52 (2010), 2026-2034.
- [82] F.A. Martin, C. Bataillon, M.L. Schlegel. Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment. *Journal of Nuclear Materials* 379 (2008) 80–90.
- [83] Alexandre Dauzères, Anaïs Maillet, Anne Gaudin, Abderrazak El Albani, Philippe Vieillard. Ten Years of Toarcian Argillite - Carbon Steel In Situ Interaction. *Procedia Earth and Planetary Science* 7 (2013) 195 – 198
- [84] Michel L. Schlegel, Christian Bataillon, Keltoum Benhamida, Cécile Blanc, Denis Menuta, Jean-Luc Lacour. Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron\clay interface: A microscopic-scale study. *Applied Geochemistry* 23 (2008) 2619–2633.
- [85] Poulain, S, Sergeant, C, Simonoff, M, Le Marrec, C, and Altmann, S. Microbial investigations of opalinus clay, an argillaceous formation as a potential host rock under evaluation for a radioactive waste repository. *Geomicrobiology Journal* 25 (2008) 240-249.
- [86] Mauclaire, L, McKenzie, J. A, Schwyn, B, and Bossart, P. Detection and cultivation of indigenous microorganisms in Mesozoic claystone core samples from the Opalinus Clay Formation (Mont Terri Rock Laboratory). *Physics and Chemistry of the Earth* 32 (2007) 232-240.
- [87] Stroes-Gascoyne, S, Schippers, A., Schwyn, B., Poulain, S., Sergeant, C., Simonoff, M., Le Marrec, C, Altmann, S., Nagaoka, T., Mauclaire, L., McKenzie, J., Daumas, S., Vinsot, A., Beaucaire, C., and Matray, J. M. Microbial community analysis of Opalinus Clay drill core samples from the Mont Terri Underground Research laboratory, Switzerland. *Geomicrobiology Journal* 24 (2007) 1-17.
- [88] Stroes-Gascoyne, S., Sergeant, C., Schippers, A., Hamon, C. J., Nèble, S., Vesvres, M. H., Barsotti, V., Poulain, S., and Le Marrec, C. Biogeochemical processes in a clay formation in situ experiment: Part D- Microbial analyses - Synthesis of results. *Applied Geochemistry* 26 (2010) 980-989.

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Matériau d'étude et préparation des électrodes

Le matériau utilisé est un acier non allié qui est susceptible d'être utilisé pour le surconteneur et le chemisage. L'acier E24 (= S235), dont la composition est donnée par le tableau II.1, a été utilisé à titre d'exemple. On peut raisonnablement penser que les couches de produits de corrosion et le comportement vis-à-vis de la corrosion sont les mêmes pour des aciers de composition voisine.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier E24 (%massique)

Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
98,2	0,122	0,206	0,641	0,016	0,013	0,118	0,02	0,011	0,451

Des tronçons cylindriques de 2 cm² de surface et d'une hauteur d'environ 1,5 cm ont été découpés à partir d'un barreau de 2 m de long. Un filetage est percé dans la face arrière de ces tronçons. Une vis reliée à un fil de cuivre y est alors fixée pour assurer le contact électrique. Les tronçons sont ensuite enrobés dans une résine époxy MA2 qui isole complètement la surface latérale, la face arrière et la connexion électrique. Ainsi, lorsque les échantillons sont plongés dans la solution d'étude, seule leur face avant de 2 cm² est en contact avec l'électrolyte.

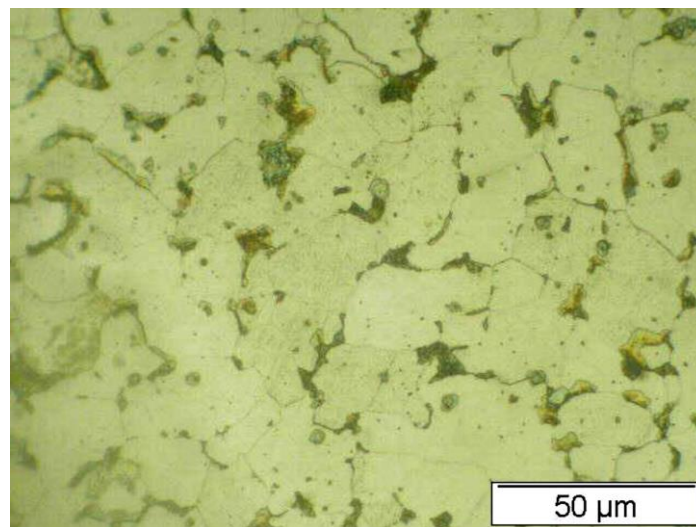


Figure II.1 : Observation métallographique de l'acier S235 utilisé (observation au microscope optique après attaque de la surface au Nital).

La surface étudiée est donc une section de la barre ; elle est perpendiculaire à la direction de corroyage de la barre, et donc aux alignements de perlite attendus dans ce type de produit. La figure II.1 montre la microstructure ferrito-perlitique de l'acier S235 utilisé. La proportion des grains de perlite lamellaire (en noir) correspond à celle attendue eu égard à la teneur en carbone du matériau. Les grains de ferrite sont de taille (env. 25 µm × 25 µm) et de forme relativement homogènes.

II.2. L'argilite et les solutions utilisées

Les solutions utilisées sont principalement des solutions de NaHCO_3 et NaCl en concentrations variables suivant les essais. Les produits chimiques utilisés (Sigma-Aldrich) comportent moins de 2% d'impuretés. Les solutions sont préparées avec de l'eau dé-ionisée (résistivité de 18,2 $\text{M}\Omega$). Le pH des solutions a été le plus souvent ramené à 7 avant polarisation par l'ajout de petits volumes d'acide chlorhydrique. Les deux solutions les plus utilisées ont été :

S1 : 0,1 M NaHCO_3 + 0,05 M NaCl

S2 : 0,01 M NaHCO_3 + 0,01 M NaCl

La solution S1 est plus concentrée que l'eau porale de Bure. Elle a été essentiellement élaborée pour faciliter la synthèse de couches de sidérite par polarisation anodique. La solution S2 se rapproche de l'eau de Bure, si l'on admet que les ions carbonates et chlorures sont les espèces prépondérantes dans la formation des produits de corrosion.

Le comportement électrochimique de l'acier S235 dans les solutions S1 et S2 a été étudié au préalable. Le rôle de l'argilite a été pris en compte dans un deuxième temps. Pour ce faire, les électrodes d'acier ont été recouvertes d'une couche d'argilite broyée avant d'être mises en solution.

L'argilite a été conservée à -20°C pour éviter toute oxydation de ses constituants. Le broyage a été réalisé à l'aide d'un mortier et d'un pilon. La mesure de la granulométrie de la poudre obtenue a été réalisée grâce à un granulomètre laser de marque Cilas (modèle 1090). Les résultats sont présentés sur la figure II.2.

On observe une assez grande dispersion de la taille des particules broyées. Cela pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité des composés présents dans l'argilite qui possèdent des duretés différentes. Le diamètre moyen des particules est de 19 μm .

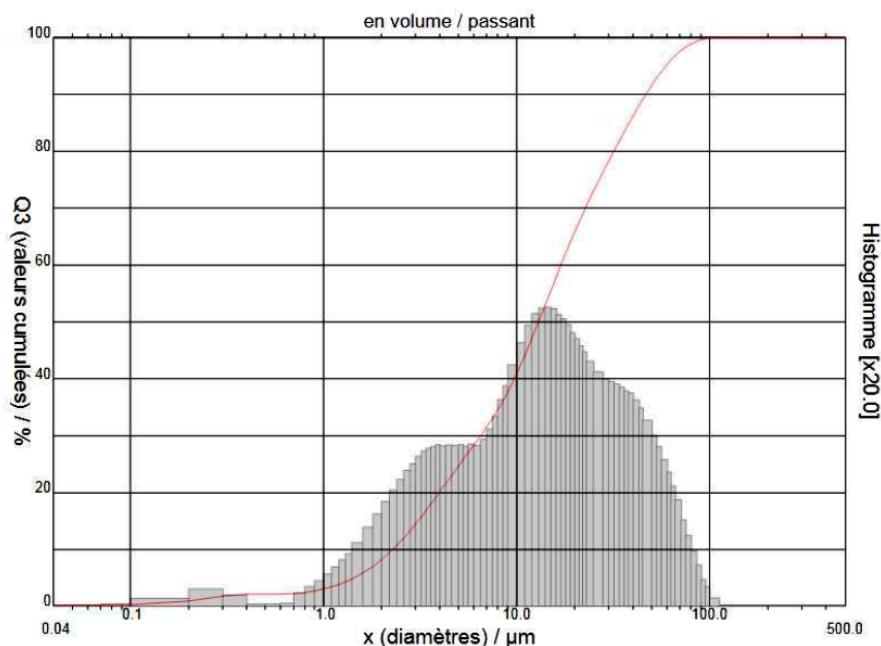


Figure II.2 : Taille des particules du Cox après le broyage

L'argilite broyée a également été analysée par μ -spectrométrie Raman. La figure II.3 montre l'un des spectres obtenus.

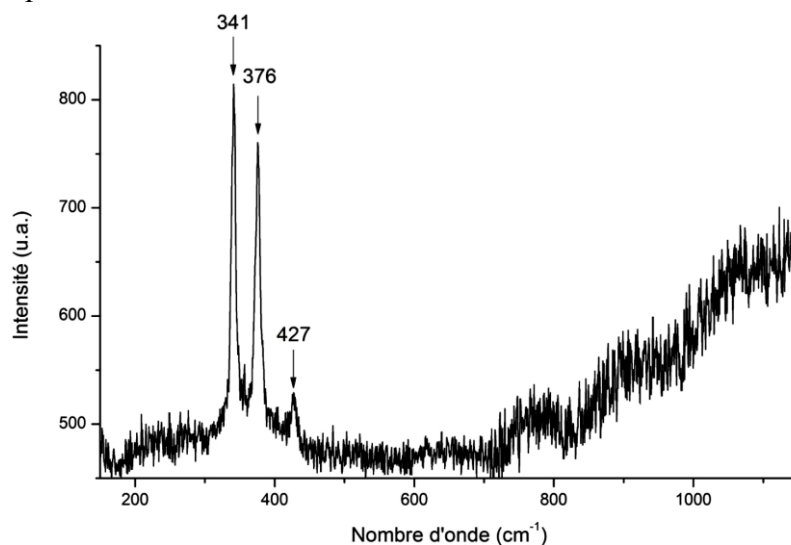


Figure II.3 : Exemple de spectre Raman obtenu lors de l'analyse de l'argilite broyée

Les trois pics observés à 341, 376 et 427 cm^{-1} sont caractéristiques de la pyrite (voir tableaux en fin de chapitre). La pyrite FeS_2 est un composé sensible à l'action oxydante de l'oxygène de l'air, et son identification semble indiquer que le transport et le broyage n'ont eu que peu d'influence sur l'argilite. En tout cas la pyrite est peu (ou pas du tout) affectée par la procédure utilisée. Les autres éléments constituant l'argilite sont relativement difficile à voir puisque leurs spectres s'accompagnent d'une fluorescence importante.

II.3. Dispositif et montage expérimentaux

Deux températures ont été considérées, la température ambiante (entre 20 et 25 °C) et 80°C. Les expériences à température ambiante ont été réalisées dans une cellule à simple paroi. Les expériences à 80°C ont été effectuées dans une cellule à double paroi avec un cryothermostat (Fisher Bioblock Scientific).

Pour pouvoir suivre le comportement électrochimique de l'acier S235, un montage à trois électrodes a été utilisé (figII.4). Il est composé de :

- Une électrode de travail : il s'agit de l'électrode d'acier dont la préparation a été décrite plus haut. Sa surface active de 2 cm^2 est horizontale et tournée vers le haut.
- Une contre-électrode : il s'agit d'une grille de platine de surface beaucoup plus importante que l'électrode de travail.

- Une électrode de référence : il s'agit d'une électrode au calomel saturée lors des tests à 25 °C ou d'une électrode red/rod de chez Radiometer analytical permettant des mesures à 80°C sans déport de l'électrode de référence.
- Un potentiostat VSP de marque BioLogic.
- Un ordinateur avec un logiciel propre au potentiostat.

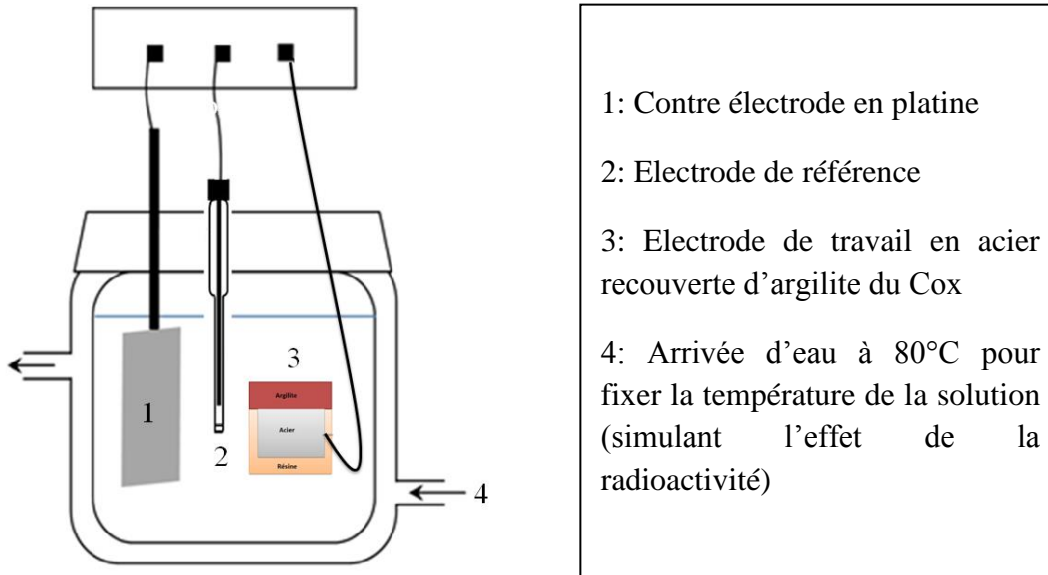


Figure II.4 : Représentation schématique du montage à trois électrodes

La polarisation anodique peut être effectuée en imposant un potentiel (mode potentiostatique) ou un courant (mode galvanostatique) à l'électrode. Les résultats précédents obtenus au laboratoire [1] nous ont incité à imposer une densité de courant plutôt qu'un potentiel afin de faire croître de manière plus importante les couches de produits de corrosion.

En effet, comme le montre la figure II.5, imposer un potentiel entraîne une baisse rapide du courant traversant l'électrode. Cette baisse de courant rend très longue la formation de couches de produits de corrosion « importantes ». Imposer le courant permet (dans la plupart des cas) de maintenir constante la quantité de fer dissous et donc de maintenir la vitesse de croissance de la couche de rouille à une valeur élevée. Cependant, le mode galvanostatique ne permet pas de contrôler le potentiel et donc les réactions pouvant avoir lieu sur l'électrode.

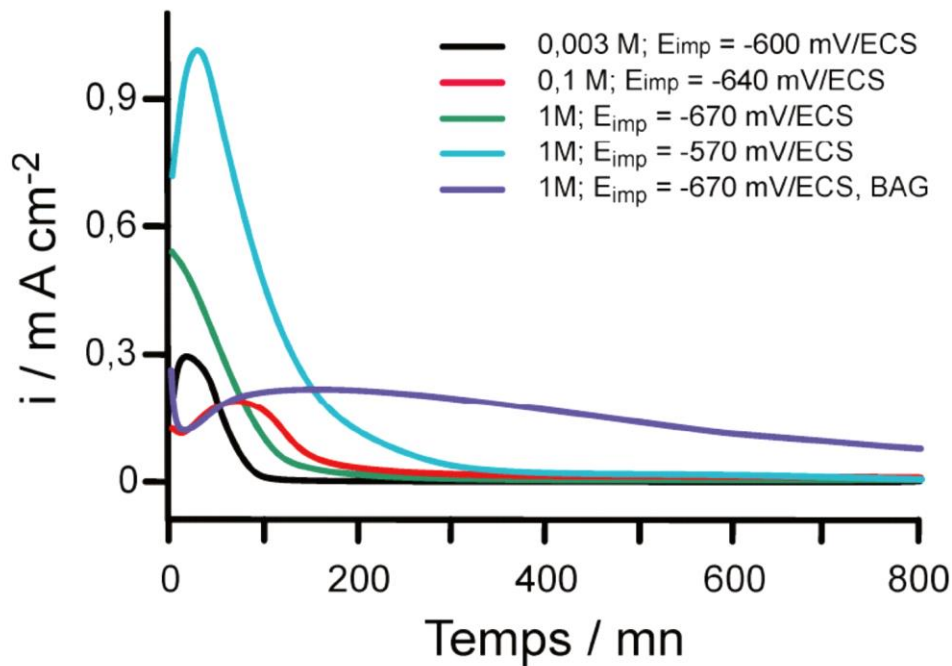


Figure II.5 : Courbes chronoampérométriques obtenues lors de la polarisation anodique à potentiel fixe d'électrodes d'acier E24 dans des solutions de 0,003 M, 0,1 M et 1 M en NaHCO_3 (BAG = boîte à gants) [1]

Remarque : Dans la suite du manuscrit, nous noterons I la totalité du courant passant par l'électrode et j la densité de courant correspondante. C'est-à-dire que j n'est autre que I divisée par la surface de l'électrode (2 cm^2).

II.4. Mesure des vitesses de corrosion

Ce paragraphe rappelle le principe des différentes techniques utilisées pour la mesure des vitesses de corrosion. Son objectif est de bien montrer les potentialités et les limites de chaque méthode, ainsi que les relations existant entre les différentes informations fournies par chacune des méthodes. Seules les trois méthodes les plus utilisées sont décrites.

II.4.1. Courbes de polarisation

Aussi appelées courbes potentiodynamiques, elles sont obtenues en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail du domaine cathodique (valeurs

les plus négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique en enregistrant pour chaque valeur de potentiel la valeur de la densité de courant correspondante.

La vitesse de balayage en potentiel doit être suffisamment faible pour que le système soit en quasi équilibre. L'allure des courbes donne des informations sur les différents processus électrochimiques mis en jeu.

A partir des courbes représentant le logarithme de la valeur absolue de la densité de courant en fonction du potentiel, soit $\log|j| = f(E)$, il est possible d'extraire la densité de courant de corrosion j_{corr} . La valeur de j_{corr} peut être obtenue en extrapolant la droite de Tafel, cathodique et/ou anodique, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} (figure II.6). Ceci n'est évidemment possible que si l'une ou l'autre des réactions vérifie effectivement les conditions de Tafel [2].

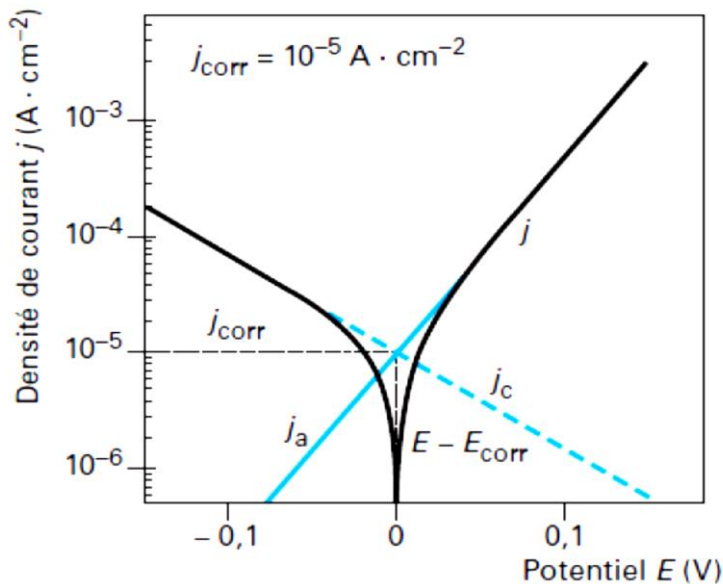


Fig II.6 : Courbe de polarisation $\log|j| = f(E)$ et droites de Tafel [2]

Ce dernier point constitue l'une des limitations de la méthode. D'autre part, cette méthode peut être considérée comme destructive, dans la mesure où les fortes variations de potentiel imposées peuvent induire d'importantes modifications de l'interface métal-milieu. La méthode dite de « polarisation faible » vise à pallier ce dernier point. Elle consiste à réaliser une courbe de polarisation mais sur une faible plage de potentiel [3]. Ceci implique ensuite de modéliser la courbe obtenue, c'est-à-dire de réaliser un ajustement mathématique de la courbe expérimentale avec une courbe calculée. Cette modélisation peut être effectuée en utilisant les différentes lois cinétiques (contrôle par transfert de charges, par diffusion ou contrôle mixte).

II.4.2. Mesure de la résistance de polarisation [3]

Cette technique consiste à effectuer un balayage de faible amplitude (10-15) mV autour du potentiel d'abandon, à une vitesse de balayage dE/dt très faible. La résistance de polarisation R_p est alors donnée par la pente de la courbe $E = f(j)$ ou $E = f(I)$ en j (ou I) = 0. Dans le premier cas, R_p est exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, dans le deuxième cas en Ω .

Le courant de corrosion peut être déduit de R_p lorsque les processus anodique et cathodique sont purement taféliens, c'est-à-dire contrôlés par le transfert de charges. R_p correspond alors à la dérivée par rapport au potentiel de l'expression du courant faradique total I au potentiel de corrosion. L'expression du courant parcourant l'électrode s'écrit en effet :

$$I = I_{Corr} \left[\exp \left\{ \frac{(E - E_{corr})}{\beta_a} \right\} - \exp \left\{ -\frac{(E - E_{corr})}{\beta_c} \right\} \right]$$

Avec :

E	le potentiel appliqué (V)
E_{corr}	le potentiel de corrosion (V)
I	le courant faradique (A)
I_{corr}	le courant de corrosion (A) (>0)
β_a	le coefficient de Tafel anodique (V)
β_c	le coefficient de Tafel cathodique (V)

La dérivation par rapport au potentiel conduit à l'expression :

$$R_p = \frac{dI}{dE} = I_{Corr} \left[\frac{1}{\beta_a} \exp \left\{ \frac{(E - E_{Corr})}{\beta_a} \right\} + \frac{1}{\beta_c} \exp \left\{ -\frac{(E - E_{Corr})}{\beta_c} \right\} \right]$$

Au potentiel de corrosion, on a $(E - E_{corr}) = 0$ et donc :

$$R_p = I_{Corr} \left[\frac{\beta_c + \beta_a}{\beta_a \times \beta_c} \right]$$

On peut écrire cette même expression en utilisant les pentes de Tafel b_a et b_c , puis exprimer I_{corr} en fonction de R_p , ce qui donne :

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p} \times \frac{b_a \cdot b_c}{\ln 10 \times (b_a + b_c)} = \frac{B}{R_p}$$

Avec :

I_{corr}	le courant de corrosion (A)
R_p	la résistance de polarisation (Ω)
b_a, b_c	la valeur absolue des pentes anodique et cathodique de Tafel (en V/décade)
B	le coefficient de proportionnalité (V), souvent appelé coefficient de Stern et Geary.

La loi de Faraday permet ensuite d'obtenir la vitesse de corrosion résultante V_{corr}

$$V_{\text{corr}} = j_{\text{corr}} \frac{M}{n \times \rho \times F}$$

Avec :

j_{corr}	la densité de courant de corrosion j_{corr} (A/cm ²) (Rappelons que $j_{\text{corr}} = I_{\text{corr}}/A$, où A est la surface de l'électrode)
M	la masse molaire (56 g/mol pour le fer)
F	la constante de Faraday (96485 C/mol)
n	le nombre d'électrons (2 pour le fer)
ρ	la masse volumique (7,87 g/cm ³ pour l'acier)
V_{corr}	la vitesse de corrosion en m/s

Cette technique a pour avantages d'être rapide et également peu perturbante pour le système, l'amplitude de la variation de potentiel autour du potentiel de corrosion restant faible. Cependant, la quantification précise de I_{corr} est tributaire de la détermination du coefficient B .

II.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de mesure donnant accès à des informations sur les mécanismes réactionnels se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Elle mesure les grandeurs globales (courant et potentiel) moyennées sur l'aire totale de la surface active analysée.

C'est une technique dite « dynamique » ; elle repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$. Les signaux $x(t)$ et $y(t)$ seront reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega).X(\omega)$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

Généralement, on impose une perturbation sinusoïdale de pulsation ω (ou de fréquence f avec $\omega = 2\pi f$) et l'impédance électrochimique est définie comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ tel que :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

En mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant de composante continue I_0 . L'impédance complexe $Z(\omega)$ peut être écrite sous deux formes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|.e^{j\omega\varphi}$$

où φ est le déphasage, ou bien :

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + j.Z_{\text{Im}}(\omega)$$

Avec :

- j le nombre complexe tel que $j^2 = -1$
- $|Z|$ le module de l'impédance
- Z_{Re} la partie réelle de l'impédance
- Z_{Im} la partie imaginaire de l'impédance

Pour représenter les diagrammes d'impédance, le plan complexe de Nyquist est utilisé en plaçant Z_{re} (noté Z') en abscisse et $-Z_{\text{im}}$ (noté Z'') en ordonnée. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme et permet de représenter le système étudié en circuits équivalents avec des composants tels que résistances R , condensateurs C , inductance L comme l'illustre la figure II.7.

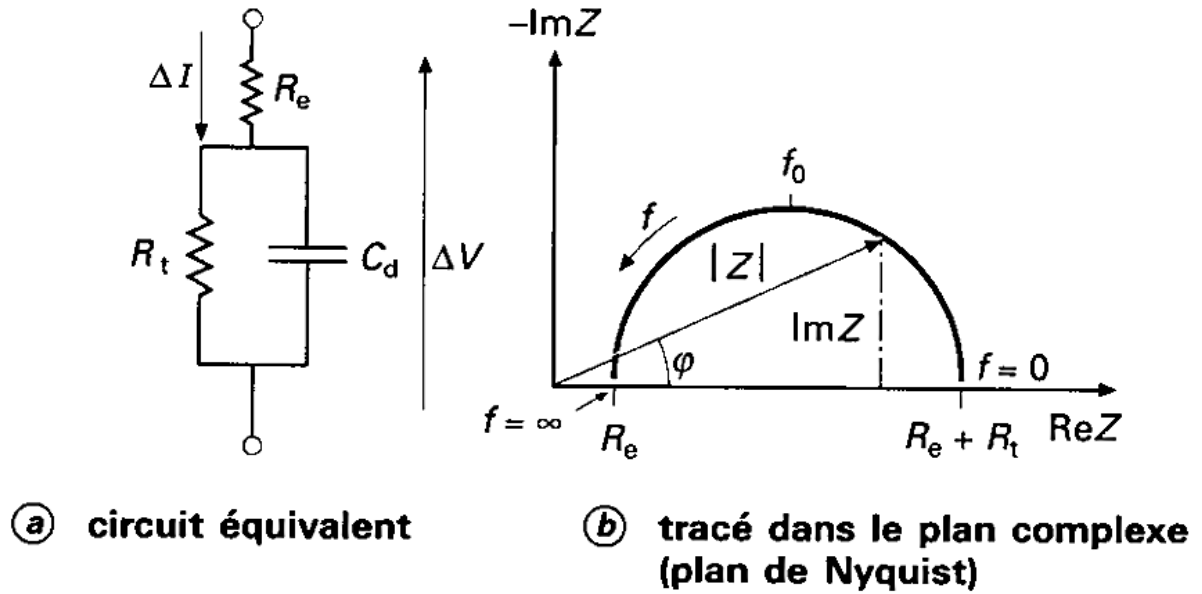


Figure II.7 : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique [3]

Dans certains cas pour mieux correspondre au spectre expérimental, il est nécessaire de remplacer la capacité C_d par un élément de phase constante, ou en anglais « constante phase element » aussi abrégé en « CPE ». La CPE modélise la présence d'une distribution des constantes de temps à l'interface acier/sol. Cette distribution est causée par une dispersion des constantes de temps due à la variation le long de la surface de la réactivité de l'électrode et/ou des potentiels et des courants. Cette variation peut s'expliquer par le fait qu'une surface d'électrode n'est pas uniformément active de part l'aspect très hétérogène du milieu.

Pour le système électrochimique présenté sur cette figure, l'impédance s'écrit :

$$Z = \frac{E}{I} = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + jC_d\omega}$$

Où R_e est la résistance de l'électrolyte, R_t la résistance de transfert de charges et C_d la capacité de la double couche électrochimique.

On note ainsi que la SIE permet de déterminer la résistance de l'électrolyte. La vitesse de corrosion peut quant à elle être reliée à la résistance de transfert de charges R_t . Ce point a été développé dans la partie relative à la résistance de polarisation (paragraphe II.4.2). Cependant, la résistance de transfert de charges ne correspond à la résistance de polarisation R_p que lorsque les processus anodique et cathodique sont tous deux contrôlés par le transfert de charge. R_t reste reliée à la vitesse de corrosion par la relation $R_t = B/I_{\text{corr}}$ dans un plus grand nombre de cas. En l'occurrence, cette relation reste vérifiée lorsque la cinétique cathodique est purement ou partiellement contrôlée par la diffusion, le processus anodique devant toujours correspondre à un transfert électronique Tafélien en une étape [3].

II.5. Imagerie électrochimique par sonde vibrante

Cette technique, désignée par le sigle SVET (scanning vibrating electrode technique), permet de mesurer la distribution de potentiel à la surface d'une électrode. Une sonde en platine vibre verticalement à une fréquence donnée (81 Hz avec l'appareil utilisé). Une mesure de potentiel (par rapport à une électrode en graphite pour nos expériences) va être réalisée entre un point haut et un point bas. Du fait de l'activité électrochimique de la surface de l'électrode, les lignes équipotentiels et donc le potentiel ΔE entre le point haut et le point bas vont être différents. La sonde va balayer la surface de l'électrode de façon à permettre une cartographie de l'activité électrochimique.

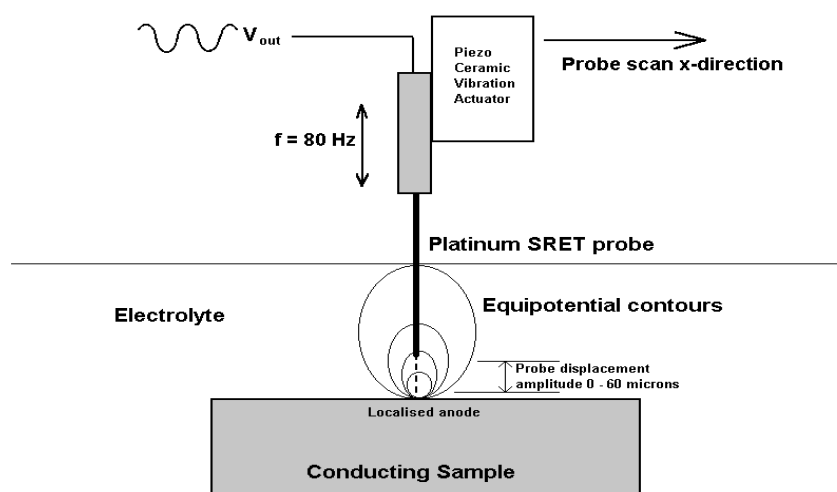


Figure II.8 : principe de la technique SVET

Grace au ΔE mesuré entre les deux points, il est possible de remonter à la distribution du courant. Il suffit pour ce faire de connaître la conductivité de la solution. Cependant, comme l'illustre la figure II.9, seule la composante verticale I_z du courant est mesurée. L'appareil utilisé ne permet pas de prendre en compte la composante tangentielle I_x du courant.

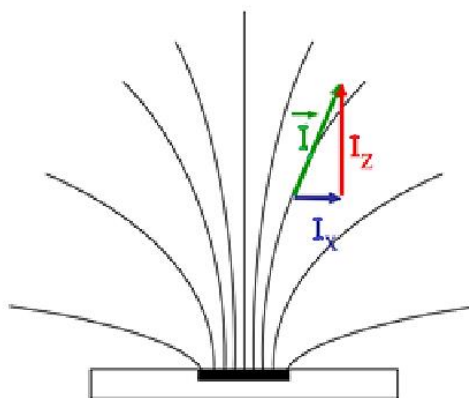


Figure II.9 : Schéma représentant les composantes tangentielle et verticale du courant

Afin de nous affranchir des difficultés posées par l'absence d'information relative à l'une des composantes du courant, les résultats présentés par la suite seront limités à la différence de potentiel mesurée ΔE .

L'autre point sensible de cette technique est la distance entre la sonde et l'électrode. En effet, la sonde doit être placée assez proche de l'électrode de façon à obtenir un signal suffisant et une bonne résolution spatiale. En règle générale, on observe que le phénomène local que l'on peut observer sur une électrode possède une taille comparable à la distance entre la sonde et l'échantillon [5]. Néanmoins, si la sonde est placée trop près de l'échantillon, son mouvement vibratoire peut perturber le système. Il faut donc rechercher à quelle distance minimale de l'électrode il est possible de positionner la sonde sans perturber (ou le moins possible) l'interface électrode/électrolyte et notamment la couche de diffusion.

Enfin, notons que la technique est d'autant plus sensible que l'électrolyte est peu conducteur. En effet, la différence de potentiel mesurée ΔE est reliée à la composante verticale I_z du courant par la loi d'Ohm, c'est-à-dire $\Delta E = R_e \cdot I_z$ où R_e est la résistance de l'électrolyte entre les deux positions extrêmes de la microélectrode vibrante. Si l'électrolyte est très concentrée R_e est faible et seuls des courants importants peuvent générer un ΔE mesurable. Les expériences utilisant cette technique ont donc été effectuées dans la solution la moins concentrée considérée dans notre travail, à savoir la solution S2 : 0,01 M NaHCO_3 + 0,01 M NaCl.

II.6. Principe de la mesure par la méthode ZRA

Des couplages galvaniques ont été réalisés entre différentes électrodes suivant le montage schématisé sur la figure II.10. Le principe consiste à relier les deux électrodes avec un potentiostat en mode ZRA (zero resistance ammeter). Ce mode est principalement utilisé pour mesurer le couplage galvanique existant entre deux métaux.

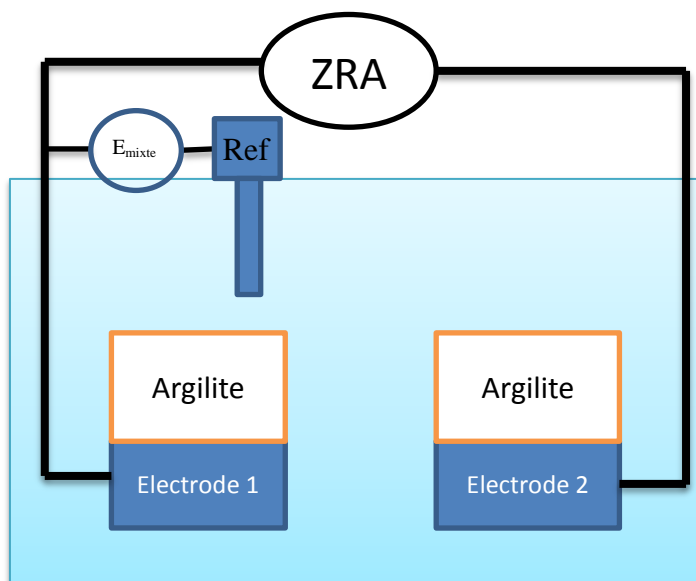


Figure II.10 : Schéma de principe des expériences de couplage galvanique

Les deux électrodes reliées au potentiostat sont de natures différentes ou sont mises dans des conditions différentes. Il circule alors entre les deux électrodes un courant de couplage que la méthode ZRA permet de déterminer. Par ailleurs, la méthode permet également de mesurer le potentiel mixte que prennent les deux électrodes. La mesure du potentiel mixte permet donc d'obtenir des informations sur les cinétiques respectives des réactions se déroulant à l'anode et à la cathode.

La figure II.11 présente le cas particulier où les variations de potentiel provoquent des variations de courant similaires à l'anode et à la cathode. Dans ce cas, le potentiel mixte, qui est le potentiel où le courant circulant dans l'anode est égal à l'opposé du courant circulant dans la cathode, est approximativement la moyenne du potentiel de corrosion de l'anode et du potentiel de corrosion de la cathode.

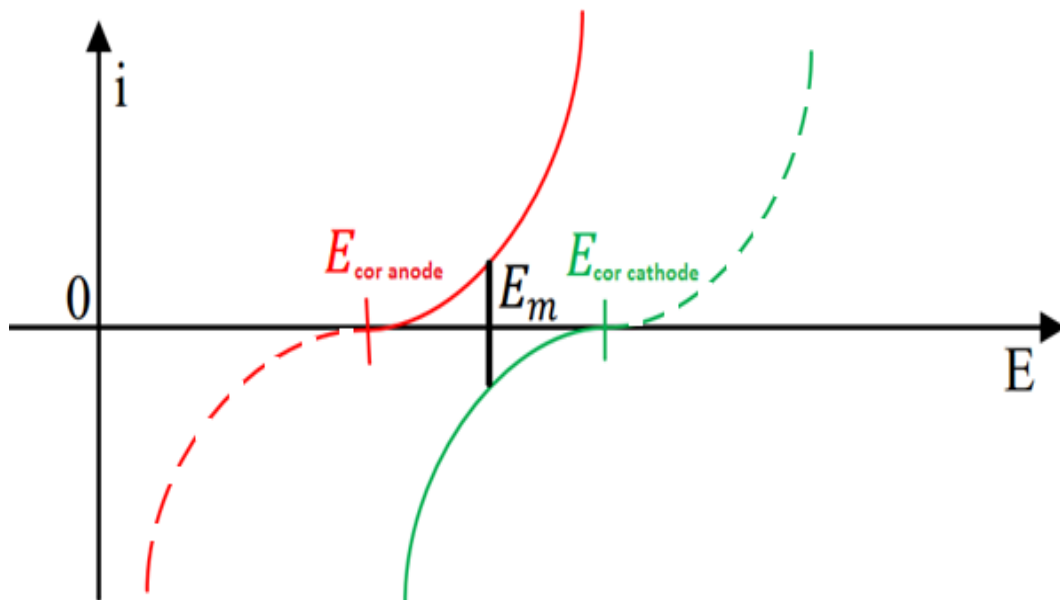


Figure II.11: Représentation schématique des courbes de polarisation de l'anode et de la cathode dans le cas de cinétiques anodique et cathodique similaires

Dans le cas où la cinétique de la réaction cathodique est plus grande que celle de la réaction anodique (figure II.12), le potentiel mixte sera plus proche du potentiel de corrosion de la cathode que de celui de l'anode. Dans le cas contraire (non représenté), où la cinétique d'oxydation est plus grande que la cinétique de réduction, le potentiel mixte sera plus proche du potentiel de corrosion de l'anode.

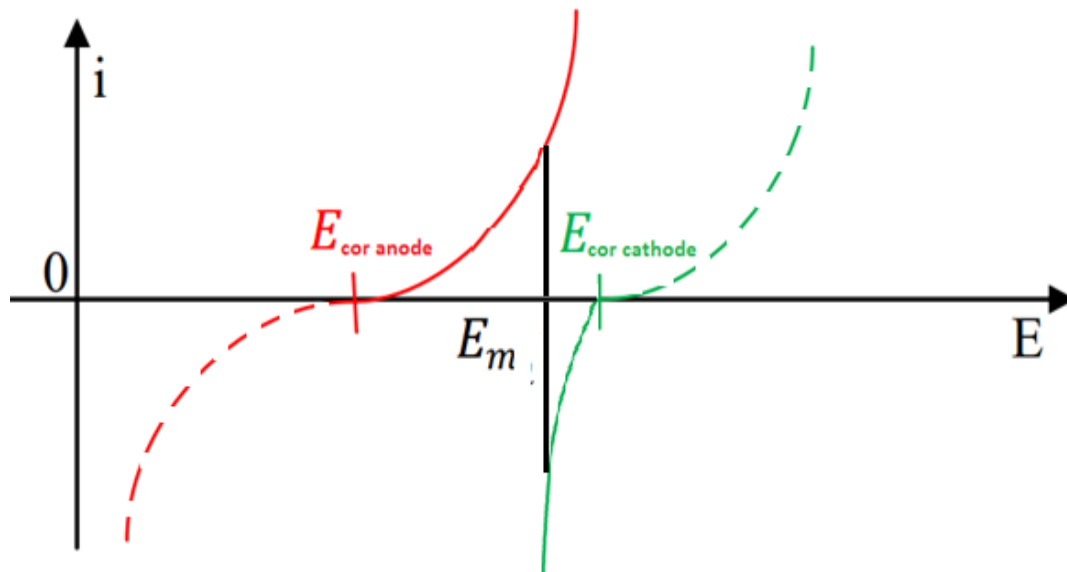


Figure II.12: Représentation schématisée des courbes de polarisation de l'anode et de la cathode dans le cas d'un processus cathodique plus rapide que le processus anodique

Rappelons que cette technique ne va mesurer que le courant de couplage existant entre les deux électrodes. En effet, le courant total est la somme de différentes composantes :

$$I_{gal} = I_a^a + I_a^c + I_c^a + I_c^c$$

Avec : I_a^a : Composante anodique de l'anode

I_a^c : Composante cathodique de l'anode

I_c^c : Composante cathodique de la cathode

I_c^a : Composante anodique de la cathode

I_{gal} : Courant galvanique

La méthode ZRA va nous permettre d'avoir accès au courant circulant entre les deux électrodes et donc uniquement au courant galvanique. En effet, une partie des réactions anodiques et cathodiques vont avoir lieu sur la même électrode, le courant va alors « boucler » sur cette dernière. Cette technique ne permet donc pas d'avoir accès à ce type de courant. Le courant mesuré entre les deux électrodes n'est donc pas le courant de corrosion. Le courant anodique mesuré va donc être minoré.

II.6. Techniques de caractérisation des produits de corrosion

II.6.1 La diffraction des rayons X [6]

La diffraction des rayons X est une technique de base largement utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallins. Lorsqu'un atome de l'échantillon est frappé par un rayonnement X, il vibre et émet à son tour un rayonnement. Ce phénomène est répété sur l'ensemble des atomes constituant l'échantillon. Lorsque les ondes générées par les différents atomes de l'échantillon sont en phases, une diffraction peut avoir lieu, diffraction régie par des conditions géométriques strictes.

Si l'on suppose que les plans parallèles d'atomes, distants de d_{hkl} , agissent comme des surfaces réfléchissantes, alors on n'obtient des rayons diffractés que lorsque les rayons réfléchis par ces plans parallèles interfèrent de façon additive (figure II.13).

La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs vaut $2d_{hkl} \cdot \sin\theta$. L'interférence est additive lorsque la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde λ soit :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{loi de Bragg})$$

Avec :

- θ : angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.
- d_{hkl} : distance interréticulaire entre les plans (hkl) du réseau cristallin.
- λ : longueur d'onde du rayonnement X incident.
- n : ordre de diffraction, nombre entier généralement pris égal à 1.

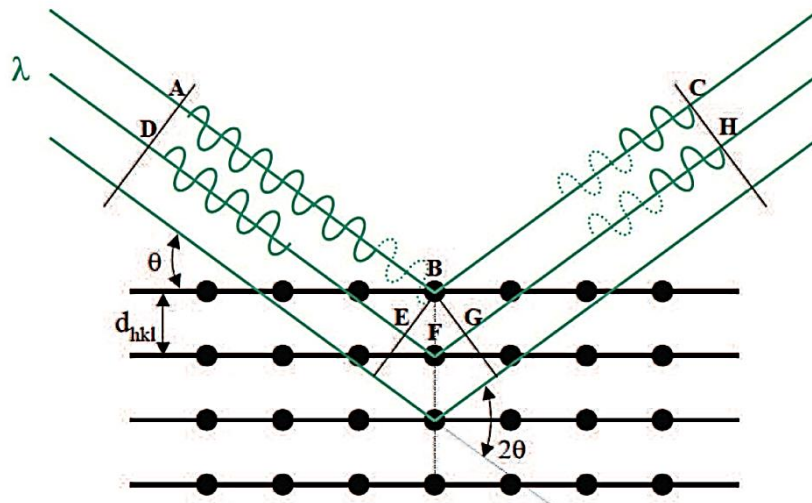


Figure II.13 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X

Deux diffractomètres ont été utilisés. Le premier est un appareil Bruker-AXS D8 Advance équipé d'une source à rayons X avec anticathode en cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 0,15406 \text{ nm}$),

opérant à 40 kV et 40 mA. Le second est un diffractomètre INEL – Equinox 6000 équipé d'une source Cobalt $K\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}K\alpha} = 0,17903 \text{ nm}$).

Les diffractogrammes donnant l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ sont enregistrés dans différentes conditions. Les conditions, plage angulaire et durée d'acquisition notamment, sont ajustées en fonction de la nature des composés et notamment de leur tendance à l'évaporation et à l'oxydation à l'air. Les difficultés sont essentiellement posées par les précipités filtrés présentant un aspect pâteux. Selon un protocole précédemment testé au laboratoire, les composés de Fe(II) sensibles à l'oxygène de l'air sont préalablement recouverts d'une fine couche de glycérol, qui ralentit leur oxydation. Cependant, les temps d'acquisition pouvant être particulièrement long (vis-à-vis à la réactivité des échantillons à l'air), il a été fait un compromis entre optimisation du signal et préservation de l'échantillon. Typiquement, nos durées d'acquisition se sont situées autour de 1h30 avec le diffractomètre Bruker et 45 minutes avec le diffractomètre INEL.

L'identification des phases a été faite à l'aide de diffractogrammes de référence, issus soit de la base de données J.C.P.D.S (Joint Committee for Powder Diffraction Standard) soit de différents articles publiés ces dernières années.

L'analyse est globale, contrairement à la micro-spectroscopie Raman qui est présentée plus loin. De plus, la DRX est une technique ne permettant de caractériser que les phases cristallisées.

II.6.2. Microscopie Electronique à Balayage couplé avec une sonde EDS [7]

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le MEB utilise un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet différentes particules. Ces particules sont analysées par des détecteurs adaptés qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon (figure II.14). En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide et ceci afin que le faisceau d'électron ne soit pas trop dispersé par les molécules contenues dans l'air. Un microscope électronique à balayage peut avoir plusieurs modes de fonctionnement suivant les particules analysées. Dans le cas qui nous intéresse, la surface des échantillons est analysée avec les 2 modes les plus communs, à savoir la détection des électrons secondaires et la détection des électrons rétrodiffusés. Le premier mode renseigne essentiellement sur le contraste topographique, alors que le second est plus sensible au contraste chimique.

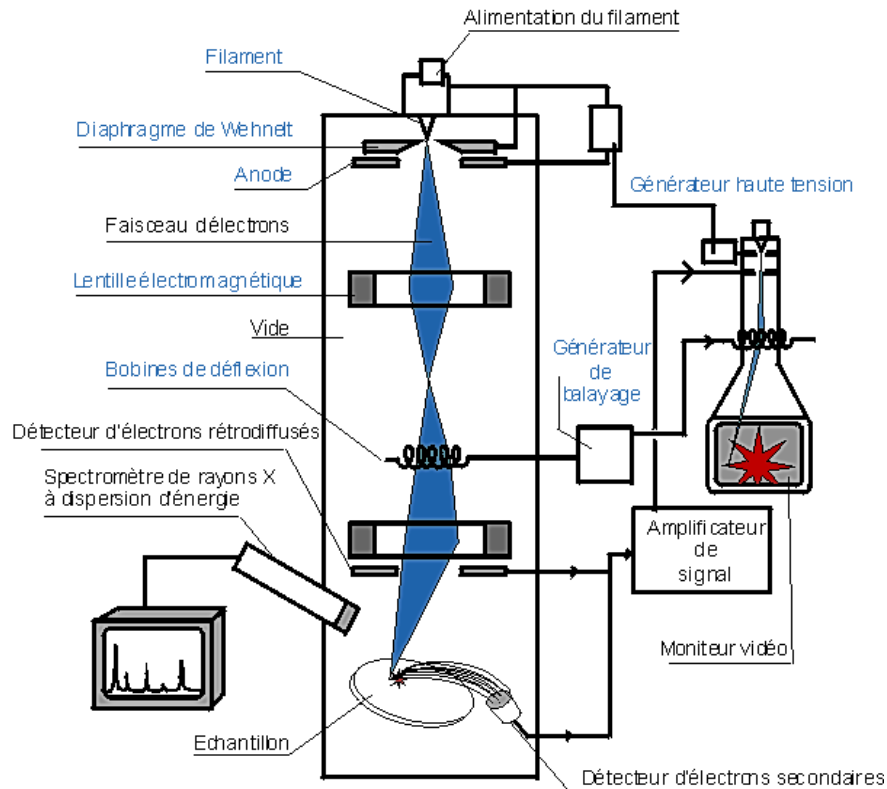


Figure II.14 : Schéma d'un microscope électronique à balayage

La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit (environ 10 nm). De fait, la zone de réémission fait à peu près le même diamètre que le faisceau. La résolution du microscope est donc le diamètre du faisceau, soit environ 10 nm. Une grille placée devant le détecteur d'électrons, polarisée positivement (200-400 V), attire les électrons. De cette manière, la majorité des électrons secondaires sont détectés alors que les électrons rétrodiffusés, qui ont une énergie plus élevée, ne sont quasiment pas déviés par le champ électrique produit par la grille du collecteur. La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface : plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand, donc plus la production d'électrons secondaires est importante, d'où un effet de contraste topographique (une pente apparaît plus « lumineuse » qu'un plat). Cet effet est renforcé par le fait que le détecteur est situé sur le côté ; les électrons provenant des faces situées « dos » du détecteur sont réfléchis par la surface et arrivent donc en plus petite quantité au détecteur, créant un effet d'ombre.

Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important ; le volume d'émission fait donc plusieurs fois la taille du faisceau. La résolution spatiale du microscope en électrons rétrodiffusés est d'environ 100 nm. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur importante de matière avant de ressortir (de l'ordre de 450 nm). La quantité

d'électrons capturés par les atomes rencontrés et donc la quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent dépend de la nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission électronique augmente avec le numéro atomique. On obtient donc un contraste chimique, les zones contenant des atomes légers (faible numéro atomique) apparaissant en plus sombre.

Enfin un dernier capteur, un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permet de faire une analyse chimique élémentaire et ponctuelle. Le fonctionnement est basé sur l'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes. Or l'énergie de ces photons dépend du numéro atomique des atomes et non de leur environnement chimique (ce sont les raies caractéristiques liées à l'interaction électromagnétique entre le noyau et les électrons de cœur des atomes). En analysant le spectre des rayons X, on peut effectuer une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents. Le faisceau balayant l'écran, il est également possible d'établir une cartographie chimique, avec toutefois une résolution très inférieure à l'image en électrons secondaires (de l'ordre de 3 μm).

Dans ce travail, l'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage PHILIPS FEI Quanta 200F, travaillant sous un vide partiel afin de limiter l'oxydation des échantillons. Il est équipé d'un système d'analyse par dispersion d'énergie X « EDAX GENESIS » préalablement calibré par une analyse d'un échantillon de cobalt pur. La tension a été réglée à 20 kV.

L'appareil a été utilisé pour observer la morphologie de couches de rouille et les images présentées ont été obtenues avec les électrons secondaires. L'analyse EDS a essentiellement été utilisée pour quantifier les éléments fer, soufre, carbone, oxygène, silicium, calcium, aluminium, potassium, chlore et magnésium.

II.6.3. La μ -spectroscopie Raman [8]

Lorsqu'un échantillon est soumis à une excitation monochromatique dont la fréquence est bien supérieure à la fréquence de vibration des liaisons moléculaires, une fraction des photons est absorbée et réfléchi. Une fraction plus faible de ces photons est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi ces photons diffusés, la majeure partie ont la même fréquence que le rayonnement excitateur, il s'agit d'une diffusion élastique (diffusion de Rayleigh). Ces photons ne permettent pas de caractériser le matériau. Cependant, une part très faible des photons sont diffusés à une fréquence différente de celle du faisceau incident : ce phénomène de diffusion inélastique est appelé diffusion Raman (figure II.15).

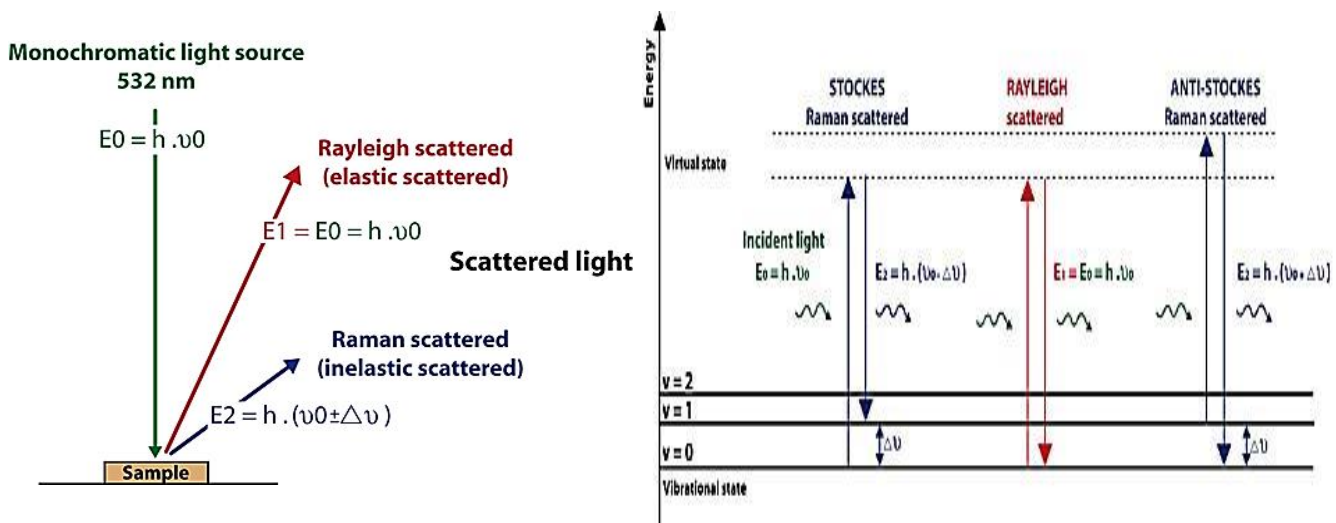


Figure II.15 : Diagramme des niveaux d'énergie et représentation schématisques des faisceaux

L'interaction entre les photons lumineux et l'échantillon porte le système vibrationnel à un état excité, le plus souvent virtuel. Le retour à l'équilibre se fait avec émission de photons. Dans un premier cas, la matière peut absorber une partie de l'énergie du photon incident. L'énergie du photon diffusée sera alors inférieure à celle du photon incident. On parle alors de **diffusion Stokes**. Dans un second cas, la matière peut céder une partie de l'énergie du photon incident. L'énergie du photon diffusé sera alors supérieure à celle du photon incident. On parle alors de diffusion **anti-Stokes**.

D'un point de vue pratique, une installation de spectroscopie Raman comprend :

- Une source excitatrice monochromatique :

Nous avons utilisé une source excitatrice laser hélium-néon de longueur d'onde $\lambda_0 = 632,8$ nm. Cependant, comme le rayonnement émis par les lasers à gaz n'est pas strictement monochromatique, le faisceau incident doit être filtré au moyen d'un filtre interférentiel spécifique de la longueur d'onde de travail. Dans ce travail, la puissance du laser focalisé sur l'échantillon a été réglée entre 1,94 et 0,07 mW pour éviter un échauffement susceptible de provoquer une transformation du composé du fer étudié en hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Le temps nécessaire à l'obtention d'un spectre a été dans ces conditions de l'ordre de une à deux minutes, c'est-à-dire très faible par comparaison au temps relatif à l'obtention d'un diffractogramme X.

- Un système dispersif :

Il a pour rôle de séparer les différentes composantes de la lumière diffusée par l'échantillon. Compte tenu du rapport très défavorable (10^{-3} à 10^{-12}) entre l'intensité du signal Raman utile à l'analyse et le signal diffusé à la longueur d'onde excitatrice, il est primordial de réduire le taux de lumière parasite dans le dispositif d'analyse spectral. Pour cela, on fait appel à des dispositifs équipés de plusieurs monochromateurs en série. En général,

l'installation comprend avant la fente d'entrée du spectrographe un filtre pour éliminer le signal à la longueur d'onde de la radiation excitatrice qui sinon masquerait les faibles raies Raman. Pour obtenir une coupure raide, on utilise en général un double monochromateur soustractif comportant une fente intermédiaire large destinée à supprimer la radiation excitatrice et qui isole dans le spectre Raman une bande spectrale plus ou moins large selon les caractéristiques du montage. Cette bande spectrale est ensuite dispersée par le spectrographe sur le détecteur. Dans le système LabRam HR de Horiba-Jobin Yvon que nous avons utilisé, un filtre optique appelé filtre « edge », remplace le pré-monochromateur soustractif limitant l'observation aux raies Stokes.

- *Un détecteur CCD (Charge Coupled Device) :*

Un détecteur CCD est un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon. Il est constitué d'une couche de silicium photosensible divisée en pixels par une grille d'électrodes. Chaque pixel, lors de l'application d'une tension sur une électrode forme un puits quantique qui peut piéger un photoélectron créé par un photon incident au cours de l'acquisition d'un spectre. Les charges ainsi créées sont transférées de pixel en pixel par modification des tensions appliquées sur la grille d'électrode jusqu'au registre de lecture. Le courant obtenu est proportionnel à la quantité de photons incidents et donc au temps d'acquisition durant lequel les photons créent des charges piégées. Un détecteur CCD mesure en sortie d'un spectrographe l'intensité d'un signal et sa longueur d'onde (par la position du signal sur la matrice photosensible et par sa position par rapport à la hauteur de la fente du spectrographe). Le détecteur utilisé est refroidi par effet Peltier. Les spectres ont été enregistrés à l'aide du logiciel LabSpec. La résolution est estimée à $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

- *Un Microscope confocal :*

La micro-spectroscopie Raman utilise la configuration en rétrodiffusion : le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'objectif puis la lumière Raman diffusée est collectée par ce même objectif dans le sens inverse du passage du faisceau incident. Le système confocal permet de mesurer l'intensité lumineuse réfléchie ou transmise par une toute petite partie de l'échantillon. En effet, la contribution au signal Raman provient essentiellement de la partie de l'échantillon située dans le plan focal. La lumière due aux régions situées en dehors du plan est fortement atténuée. Le volume analysé est alors de l'ordre du micromètre cube.

Sur les spectres Raman, il est d'usage d'utiliser le nombre d'onde (exprimé en cm^{-1}), en abscisse. Le spectre est référencé par rapport au nombre d'onde du rayonnement excitateur afin de s'affranchir de celui-ci.

Il n'existe pas de bases de données consensuelles sur la spectroscopie Raman. Il est donc nécessaire de réaliser une étude bibliographique sur les phases susceptibles d'être identifiées. La suite de ce paragraphe présente sous forme de tableaux la position des pics Raman (en cm^{-1}) de ces phases et les références correspondantes. Les pics les plus intenses sont indiqués en gras.

Hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

De Faria et coll. (1997) [9]	Oh et coll. (1998) [10]	Thierry et coll. (1990) [11]	Bersani et coll. (1999) [12]
225	226	225	227
247	245	247	246
293	292		294
299		299	300
412	411	412	413
498	497	500	499
613	612	613	613
			659
			818
			1049
			1103
			1318

Remarque : L'utilisation du laser à une trop grande puissance peut entraîner l'échauffement de la zone de l'échantillon analysée et transformer les produits de corrosion en hématite. De Faria et coll. ont étudié l'influence de l'échauffement de l'échantillon dû au laser sur le comportement de ces phases [9].

Maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

De Faria et coll. (1997) [9]	Sousa et coll. (2000) [13]	Thierry et coll. (1990) [11]	Oh et coll. (1998) [10]
	137		
	157		
	182		
	225		
	255	263	
	282		
350	350	350	
		380	381
	480		486
500	500	505	
	625		
	653	650	
			670
700	714	740	718
	1160		
	1378		
	1576		

Magnétite Fe₃O₄

Oh et coll. (1998) [10]	De Faria et coll. (1997) [11]	Sousa et coll. (2000) [13]	S. Das et coll. (2011) [14]	Romaine et coll. (2013) [15]	Thierry et coll. (1990) [11]	Bersani et coll. (1999)[12]
	302	302	295	307		311
	513	513	521			
532	534	534				
				551	550	541
667	663	663	662	672	670	666
		1322				

Goethite α-FeOOH

De Faria et coll. (1997) [9]	Soumya Das et coll. (2011) [14]	Thierry et coll. (1990) [11]	Oh et coll. (1998) [10]
	162		
			205
243	243	250	247
299	294	300	300
385	384	385	386
			418
479	477	470	481
550	545	560	549
685	655		
993			

Lépidocrocite γ-FeOOH

De Faria et coll. (1997) [9]	Soumya Das et coll. (2011) [14]	Thierry et coll. (1990) [11]	Oh et coll. (1998) [10]
	140		
	214		219
245	249	252	252
	284		311
	345		349
373	374	380	379
493			
522	524		528
650	647	660	648
719			
1303			

Rouille verte carbonatée $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Legrand et coll. (2001) [16]	Reffass et coll. (2009) [17]	Reffass et coll. (2007) [18]
157		
222	230	220
260		260
433	427	433
511	505	507
670		665
		710
		1015
1057		

Sidérite FeCO_3

Savoie et coll. (2001) [19]	Soumya Das et coll. (2011) [14]	Saheb et coll. (2008) [20]	Saheb et coll. (2011) [21]	Schlegel et coll. (2010) [22]	Refait et coll. (2012) [23]	Romaine et coll. (2013) [15]
	180	183		191		
282	282	285	290	290	286	282
			378			
	495	474	484	450	490	
		569	586			
	722	739	736	738	730	737
		857				
1082	1082	1084	1086	1093	1084	1086

Chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

Saheb et coll. (2008) [20]	Saheb et coll. (2009) [24]	Schlegel et coll. (2010) [22]	Romaine et coll. (2013) [15]
128	131		
193	200		
383	382	391	383
513			
	685	692	
	727	731	727
		985	
1065	1071	1075	1070
1503	1510	1515	

Calcite CaCO_3

Bernard et coll. (2002) [25]	Pons (2002) [26]	Gabrielli et coll. (2000) [27]
284	280	284
712	712	712
1086	1084	1086
1434		1434
		1747

Mackinawite nanocristalline FeS

Bourdoiseau et coll. (2008) [28]	Langumier et coll. (2009) [29]	Bourdoiseau et coll. (2011) [30]	Hansson et coll. (2006) [31]
208	208	208	208
281	282	283	282

Mackinawite cristallisée FeS

Bourdoiseau et coll. (2008) [28]	Langumier et coll. (2009) [29]	Rémazeilles et coll. (2010) [32]	Bourdoiseau et coll. (2011) [30]	Sherar et coll. (2011) [33]
204	206	208	207	
251	254	260	254	254
299	295	298	296	302

Comme la plupart des composés de Fe(II), la mackinawite est très sensible à l'action de O_2 . Dans les premiers stades de son oxydation, les cations Fe(II) sont oxydés en cations Fe(III) in situ au sein du réseau cristallin, sans modification notable de la structure [30]. Le composé correspondant est donc une mackinawite partiellement oxydée, de formule $\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}\text{S}$. Les valeurs admissibles de x ne sont pas connues. La figure II.16 regroupe deux spectres signalant la présence de la mackinawite partiellement oxydée (M^*).

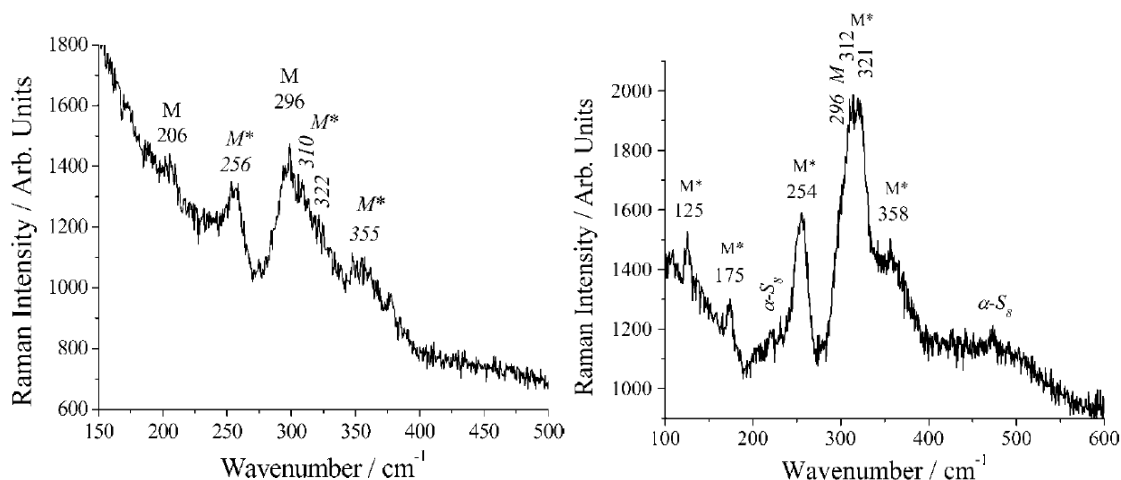


Figure II.16 : Exemples de spectres Raman de mackinawite partiellement oxydée (M^*) tirée de Bourdoiseau et coll (2011) [30].

Ce composé se distingue par un doublet de pics principaux situés vers 310 et 320 cm^{-1} , un pic intense à 256 cm^{-1} , et des pics plus faibles à 125 et 175 cm^{-1} . La bande large à 355 cm^{-1} lui a été également attribuée. Néanmoins, cette bande correspond au pic principal de la greigite.

Greigite Fe_3S_4

Rémazeilles et coll. (2010) [32]	Bourdoiseau et coll. (2011) [30]
	138
194	188
250	250
352	350
367	365

Pyrite FeS_2

White et coll. (2009) [34]	Bourdoiseau et coll. (2011) [30]
343	344
379	380
430	430

Marcassite FeS_2 (polymorphe orthorhombique de la pyrite)

Lutz. (1991) [35]	White et coll. (2009) [34]
323	323
386	386

Soufre $\alpha\text{-S}_8$

Meyer et coll. (1976) [36]
152
218
248
437
475

Références

- [1] J.A. Bourdoiseau, Thèse, Université de La Rochelle, (2011).
- [2] Gabrielli C. « Méthodes électrochimiques – Mesures d'impédances » *Techniques de l'ingénieur*, réf. PE2210, (1994).
- [3] Gabrielli C. et Takenouti H., « Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - techniques stationnaires », *Techniques de l'ingénieur*, réf. COR810, (2010).
- [4] Rocchini G. The use of the three point method for evaluating corrosion rates, *Corrosion Science*. 38, (1996) 1019.
- [5] B. Vuillemin, X. Philippe, R. Oltra, V. Vignal, L. Coudreuse, L.C. Dufour, E. Finot SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection. *Corrosion Science*, 45 (2003) 1143–1159
- [6] H. Paqueton, J. Ruste – La microscopie électronique à balayage – *Technique de l'Ingénieur* P865v2, P866, P867 (2006)
- [7] N. Broll. Caractérisation de Solides Cristallisés par Diffraction X Traité Analyse et Caractérisation. *Techniques de l'Ingénieur*, (1996) PE1080.
- [8] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhay, P. Dhamelincourt, F. Fillaux Spectrométrie Raman, *Techniques de l'Ingénieur*, traité Analyse et Caractérisation, (1999) P 2 865.
- [9] Oh S. J, Cook D. C. et Townsend H. E. (1998), Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel, *Hyperfine Interaction*, 112, pp 59-65.
- [10] de Faria D. L. A, Silva S. V. et Oliveira M. T. D., Raman micro spectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, (1997) pp 873-878.
- [11] Sousa M. H, Tourinho F. A. et Ribim J. C, Use of Raman micro-spectroscopy in the characterization of mIIFe₂O₄ (m = Fe,Zn) electric double layer ferrofluids, *Journal of Raman Spectroscopy*, 31, (2000) pp 185-191
- [12] Soumya Das, M. Jim Hendry. Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes. *Chemical Geology* 290, (2011) 101–108.
- [13] A. Romaine, R. Sabot, M. Jeannin, S. Necib, Ph. Refait. Electrochemical synthesis and characterization of corrosion product on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80°C. *Electrochimica Acta*. 114, (2013) 152– 158.
- [14] Thierry D, Persson D, Leygraf C, Boucherit N. et Hugot Le Goff A, Raman spectroscopy and XPS investigations of anodic corrosion films formed on Fe-Mo alloys in alkaline solution, *Corrosion Science*, 32, . (1991), pp 273-284.
- [15] Bersani D, Lottici P, P. et Montenero A. Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses, *Journal of Raman Spectroscopy*, 30, (1999), pp 355-360.
- [16] Legrand L., Abdelmoula M., Gehin A., Chausse A. et Genin J.-M. R. Electrochemical formation of a new Fe(II)-Fe(III) hydroxy-carbonate green rust : Characterisation and morphology, *Electrochimica Acta*, 46, (2001), pp 1815-1822.
- [17] M. Reffass, R. Sabot, M. Jeannin, C. Berziou, Ph. Refait Effects of phosphate species on localised corrosion of steel in NaHCO₃ +NaCl electrolytes. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4389–4396.

- [18] M. Reffass, R. Sabot, M. Jeannin, C. Berziou, Ph. Refait., Effects of NO_2^- ions on localised corrosion of steel in $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ electrolytes. *Electrochimica. Acta* 52 (2007) 7599.
- [19] Savoye S, Legrand L, Sagon G, Lecomte S, Chausse A, Messina R. et Toulhoat P. (2001), Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate-containing solutions at 90°C , *Corrosion Science*, 43, pp 2049- 2064.
- [20] M. Saheb, D. Neff , Ph. Dillmann, H. Matthiesen , E. Foy. Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts. *Journal of Nuclear Materials* 379 (2008) 118–123
- [21] M. Saheb, D. Neff, L. Bellot-Gurlet and P. Dillmann. Raman study of a deuterated iron hydroxycarbonate to assess long-term corrosion mechanisms in anoxic soils. *J. Raman Spectrosc.* (2011) , 42, 1100–1108
- [22] M. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Pret, E. Foy, 1503-1508. Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water- Saturated Conditions at 90°C : Characterization of the Corrosion Interface. *Environ. Sci. Technol.* (2010), 44, 1503–1508
- [23] Ph. Refait, J.A. Bourdoiseau, M. Jeannin, D.D. Nguyen, A. Romaine, R. Sabot. Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions. *Electrochimica Acta* 79 (2012) 210– 217
- [24] M. Saheb, D. Neff,P. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy, L. Bellot-Gurlet. Multisecular corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils: Characterisation of corrosion system on archaeological artefacts. *Materials and Corrosion.* 60, (2009), 99.
- [25] Bernard M. C, Duval S, Joiret S, Keddou M, Ropital F, Takenouti H. Analysis of corrosion products beneath an epoxy-amine varnish film, *Progress in Organic Coatings*, (2002), 45, pp 399-404.
- [26] Pons E. (2002), thèse, Corrosion à long terme du fer et des aciers non ou faiblement alliés dans les sols à dominante argileuse - Caractérisation physico-chimique et étude électrochimique d'analogues archéologiques, Université de Technologie de Compiègne.
- [27] Gabrielli C, Jaouhari R, Joiret S, Maurin G, In situ raman spectroscopy applied to electrochemical scaling. Determination of the structure of vaterite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 31, (2000), pp 497-501.
- [28] J. A. Bourdoiseau, M. Jeannin, R. Sabot, C. Rémaizilles, Ph. Refait. Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation. *Corrosion Science.* 50, (2008), 3247.
- [29] M. Langumier, R. Sabot, R. Obame-Ndong, M. Jeannin , S. Sablé, Ph. Refait. Formation of Fe(III)-containing mackinawite from hydroxysulphate green rust by sulphate reducing bacteria. *Corrosion Science.* 51, (2009) 2694–2702
- [30] J-A Bourdoiseau, M Jeannin, C Rémaizilles, R Sabot and P Refait. The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* (2011), 42, 496–504.
- [31] E.B. Hansson, M.S. Odziemkowski, R.W. Gillham. Formation of poorly crystalline iron monosulfides: Surface redox reactions on high purity iron, spectroelectrochemical studies. *Corrosion Science.* 48, (2006) 3767–3783

[32] C Rémazeilles, M Saheb, D Neff, E Guilminot, K Tran, J-A Bourdoiseau R Sabot, M Jeannin, H Matthiesen, P Dillmann and P Refait. Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterization of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* (2010), *41*, 1425–1433

[33] B.W.A. Sherar, P.G. Keech, D.W. Shoesmith. The effect of sulfide on the aerobic corrosion of carbon steel in near-neutral pH saline solutions. *Corrosion Science* 66 (2013) 256–262.

[34] Lutz, H.D. & Müller, B. Lattice Vibration Spectra. LXVIII. Single-Crystal Raman Spectra of Marcasite-type Iron Chalcogenides and Pnictides, FeX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). *Physics and Chemistry of Minerals*, 18, (1991), 265–268.

[35] Sheri N. White. Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chemical Geology*. 259, (2009) 240–252.

[36] Meyer, B. Elemental Sulfur. *Chemical Reviews*, 76, (1976), 367–88.

Chapitre III : Formation de couches de produits de corrosion à 25°C

L'objectif de ce volet de l'étude consistait à développer et optimiser une méthodologie de synthèse de couches de produits de corrosion comparables à celles attendues en conditions de stockage. Pour ce faire, il est apparu indispensable d'effectuer au préalable une étude des différents paramètres pouvant influencer sur la nature et les propriétés de ces couches. Les études relatives au comportement des aciers en milieu carbonaté sont certes nombreuses mais des informations détaillées propres à nos conditions expérimentales devaient être recueillies.

Une première partie a été réalisée pour des raisons pratiques à température ambiante. Certaines mesures (pH notamment) sont plus aisées à effectuer qu'à 80°C et la simplification du dispositif expérimental permet d'effectuer un plus grand nombre d'expériences dans un même laps de temps.

III.1. Comportement électrochimique de l'acier dans des solutions NaHCO_3 et NaCl désaérées

III.1.1. Désaération de la solution

Les expériences dans les solutions carbonatées, en l'absence d'argilite, ont été effectuées après désaération préalable de la solution. Cette désaération a été réalisée pendant 30 mn via un flux d'argon. Le flux d'argon est ensuite maintenu pendant toute l'expérience au-dessus de la solution.

La figure III.1 présente 3 courbes de polarisation obtenues dans des solutions identiques mais avec des agitations différentes et une procédure de désaération différente. Le potentiel de corrosion est quasiment le même dans chaque cas, ce qui montre que les techniques de désaération conduisent à des résultats similaires. En effet, si ces trois solutions possédaient des concentrations en oxygène dissous différentes, le potentiel de corrosion de ces trois électrodes serait également différent. On note aussi qu'un bullage d'argon durant la polarisation a le même effet qu'une agitation de la solution. Nous avons ainsi préféré maintenir le flux d'argon hors de la solution afin que le flux de gaz n'induisse aucune agitation de l'électrolyte. L'agitation due au bullage est difficilement maîtrisable et conduit à une moins bonne reproductibilité des résultats.

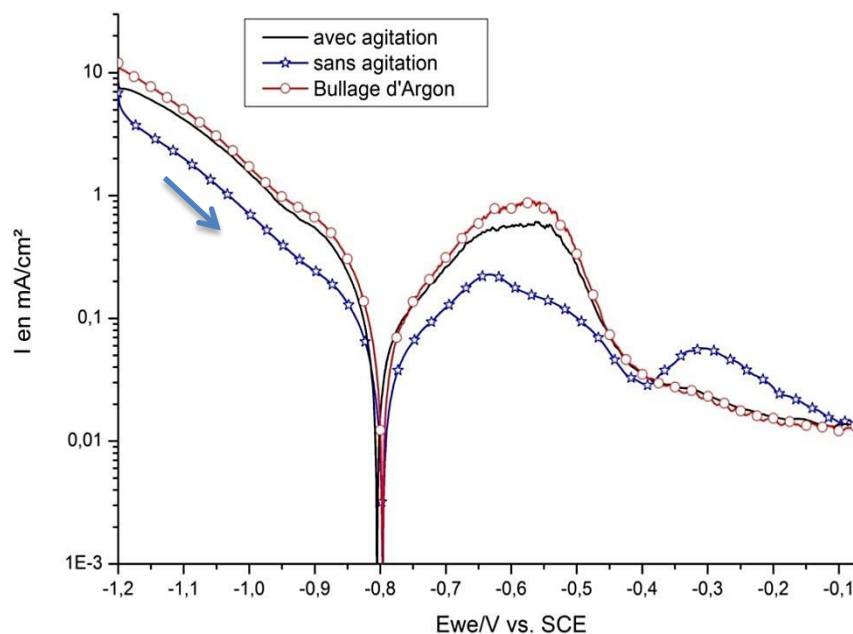


Figure III.1 : Courbes de polarisation obtenues à 25°C dans des solutions désaérées de NaHCO_3 0,05 M et NaCl 0,05 M pour différentes conditions hydrodynamiques ; $dE/dt = 0.1$ mV/s. Une échelle logarithmique est utilisée pour l'intensité.

III.1.2. Influence de la concentration en carbonates

Des courbes de polarisation ont été réalisées pour différentes concentrations en NaHCO_3 , la concentration en NaCl étant maintenue constante à 0,05 M.

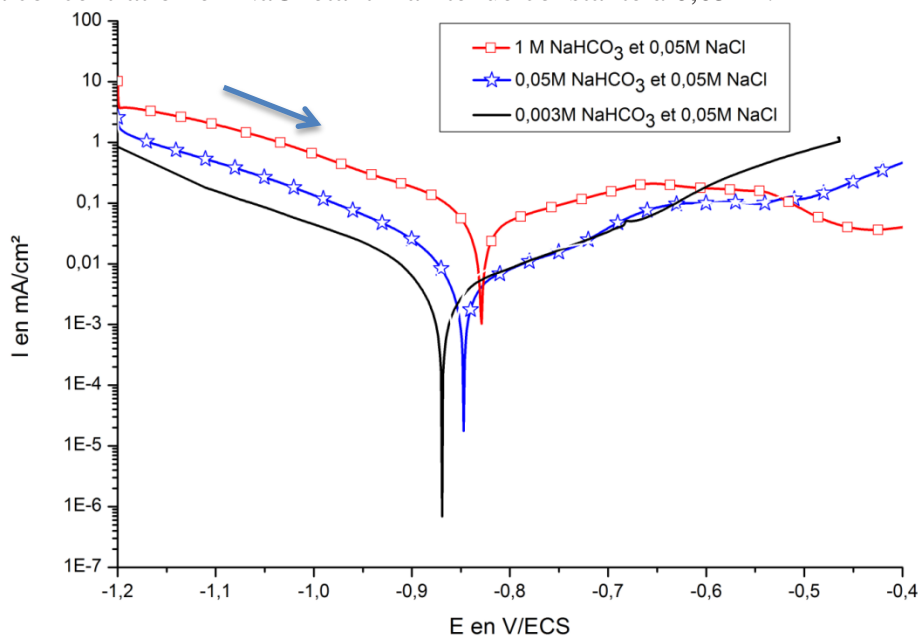


Figure III.2 : Courbes de polarisation d'un acier E24 à 25°C dans des solutions de 0,05 M NaCl et différentes concentrations de NaHCO_3 . $dE/dt = 1$ mV/s et $\text{pH} = 7$. Une échelle logarithmique est utilisée pour l'intensité.

On peut observer que le potentiel de corrosion et l'intensité de corrosion augmentent avec la concentration en NaHCO_3 . Le pic d'activité est également beaucoup plus marqué pour la concentration 1 M en NaHCO_3 . L'intensité diminue notablement après ce pic d'activité, montrant ainsi une certaine passivation de l'électrode, un effet bien connu des espèces carbonates [1-2-3]. Cet effet augmente avec la concentration, le courant étant d'autant plus faible aux potentiels élevés que la concentration en NaHCO_3 est importante.

On observe que la concentration en NaHCO_3 influe également sur la partie cathodique des courbes (cf. paragraphe I.3.1). Cette partie cathodique est linéaire et obéit à la loi de Tafel. La cinétique de réaction cathodique est donc contrôlée par le transfert de charges, ce qui était attendu puisqu'en l'absence d'oxygène, la seule réaction de réduction est la réduction du proton (et/ou de l'eau). Le tableau III.1 rassemble les valeurs de potentiel de corrosion et de densité de courant de corrosion. Une droite de Tafel cathodique a été utilisée pour déterminer le courant de corrosion.

La cinétique de la partie anodique des courbes de polarisation n'est pas ici purement limitée par le transfert de charge, cette partie de la courbe ne peut donc pas être utilisée. On pose également comme hypothèse que la corrosion est généralisée.

Tableau III.1 : Potentiel et densité de courant de corrosion mesurés dans des solutions de différentes concentrations en NaHCO_3 et 0,05 M NaCl.

Concentration en NaHCO_3 (mol/L)	Potentiel de corrosion mV /ECS	Densité de courant de corrosion mA/cm ²
1	-830 ± 5	$0,0827 \pm 0.03$
0,05	-845 ± 5	$0,0183 \pm 0.02$
0,003	-870 ± 5	$0,0094 \pm 0.003$

La principale source d'erreur lors de la mesure de vitesses de corrosion à partir des courbes de polarisation se situe dans le tracé des droites de Tafel. En effet, une petite variation de leur coefficient directeur peut entraîner une diminution ou une augmentation importante des vitesses de corrosion.

III.2. Polarisation anodique par courant imposé en milieu carbonaté désaéré

Différents paramètres peuvent influencer sur l'épaisseur et la morphologie de la couche de produits de corrosion formée ainsi que sur la nature des produits formés. Cette partie a pour objectif de préciser l'effet de ces paramètres. Le pH des solutions est fixé à 7 en début de polarisation mais il est susceptible d'évoluer au cours du temps.

II.2.1. Polarisation sans chlorures

Il était tout d'abord nécessaire de préciser le rôle des chlorures, notamment sur une localisation éventuelle de la corrosion et sur l'épaisseur de la couche de produits formée. Ainsi, dans un premier temps, des expériences ont été réalisées dans des solutions exemptes de chlorures.

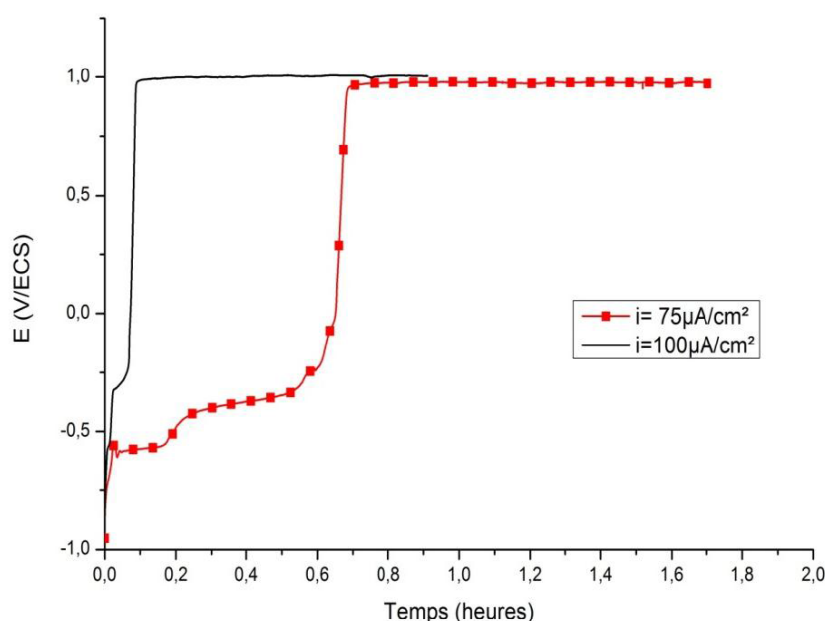


Figure III.3 : Courbes chronopotentiométriques obtenues par polarisation anodique dans une solution de 0,1 M NaHCO₃. [4]

Il apparaît (Figure III.3) que le potentiel augmente rapidement pour atteindre une valeur de 0,96 V/ECS, identique pour les différents courants imposés. Cette brusque montée de potentiel indique un changement de réaction. En effet, à cette valeur de potentiel, l'oxydation de l'eau a lieu. Ce changement de réaction durant la polarisation indique que la surface de l'électrode s'est modifiée. Le potentiel a augmenté considérablement pour permettre le passage du courant imposé, jusqu'à atteindre le potentiel de l'oxydation de l'eau. Le courant est maintenant fourni par l'oxydation de l'eau car la dissolution du fer ne permet plus de fournir les électrons requis. La dissolution du fer s'est donc considérablement ralentie, ce qui ne peut s'expliquer que par la formation d'un film d'oxyde passif sur l'électrode.

Si l'on veut former une couche de produits de corrosion importante, la présence de chlorures dans l'électrolyte est donc nécessaire, car en leur absence l'électrode se passive.

Le choix de la concentration en chlorures des différents électrolytes considérés s'est effectué en tenant compte de la concentration en chlorures de l'eau porale de Bure mais également de la concentration en carbonates. Pour éviter la passivation de l'électrode sans que l'influence des chlorures sur la nature des produits de corrosion prévaille sur celle des

carbonates, nous avons utilisé une concentration égale à la moitié de la concentration en carbonates ou au plus égale à la concentration en carbonates.

III.2.2. Influence de la concentration en carbonates

Comme on l'a vu sur les courbes de polarisation (fig. III.2) les espèces carbonates en solution ont un effet important, puisque leur concentration modifie le potentiel et le courant de corrosion. Nous allons décrire ici les résultats d'expériences de polarisation effectuées dans des solutions de différentes concentrations (de 0,01 à 0,5 M) en NaHCO_3 et 0,05 M NaCl avec une densité de courant imposée de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cette valeur équivaut à une vitesse de corrosion de $48 \mu\text{m}$ par mois.

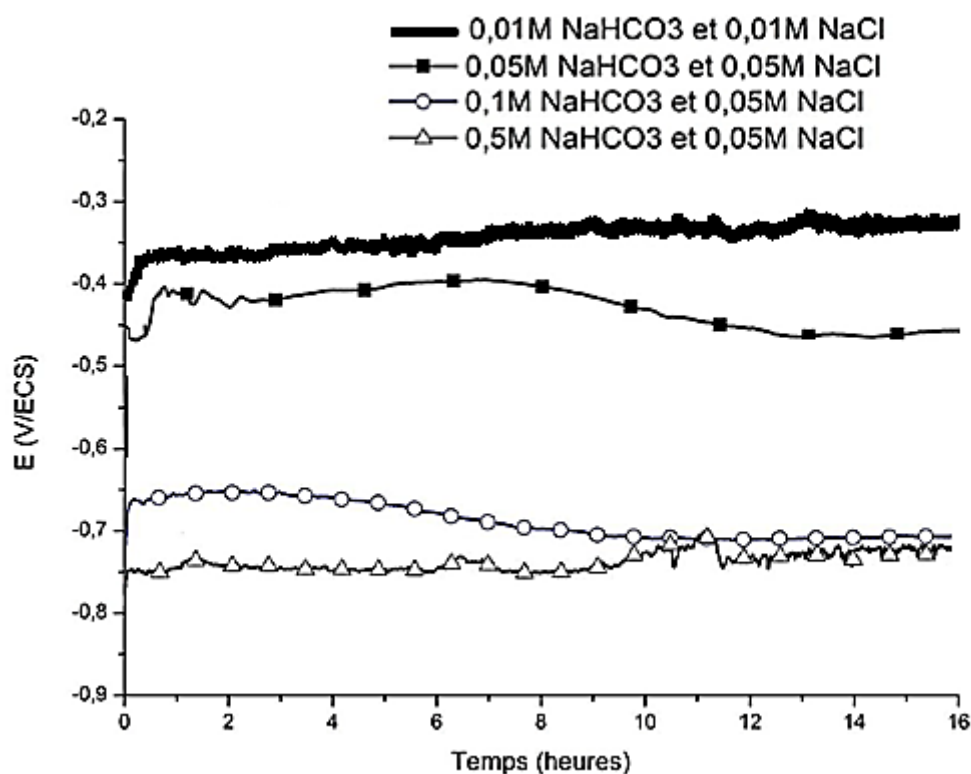


Figure III.4 : Courbes chronopotentiométriques obtenues par polarisation anodique à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 16 heures dans différentes solutions de 0,05 M NaCl et de concentrations variées en NaHCO_3 ; le pH initial des solutions est égal à 7.

La figure III.4 montre que le potentiel reste relativement constant pour des durées de polarisation courtes. Le fait que le potentiel reste constant indique que la couche de produits de corrosion qui se forme n'entrave pratiquement pas le passage du courant. Elle est donc probablement poreuse et peu adhérente.

Cependant, pour une même densité de courant, les potentiels observés sont assez différents. On observe une différence d'environ 200 mV entre la solution à 0,05 M et la solution à 0,5 M NaHCO_3 . Les potentiels observés dans les solutions à 0,1 M et 0,5 M NaHCO_3 sont assez proches. Ceci pourrait indiquer que les couches de produits de corrosion formées à la surface de ces deux électrodes sont sensiblement les mêmes. La solution à 0,01 M en NaHCO_3 est caractérisée par une concentration plus faible en chlorure que toutes les autres solutions, mais ceci ne semble pas modifier grandement le potentiel observé durant la polarisation.

Pour finir, nous avons analysé les produits obtenus par μ -spectroscopie Raman (Figs. III.5 et III.6). Les données de référence Raman utilisées pour l'interprétation des spectres sont présentées dans le chapitre II.

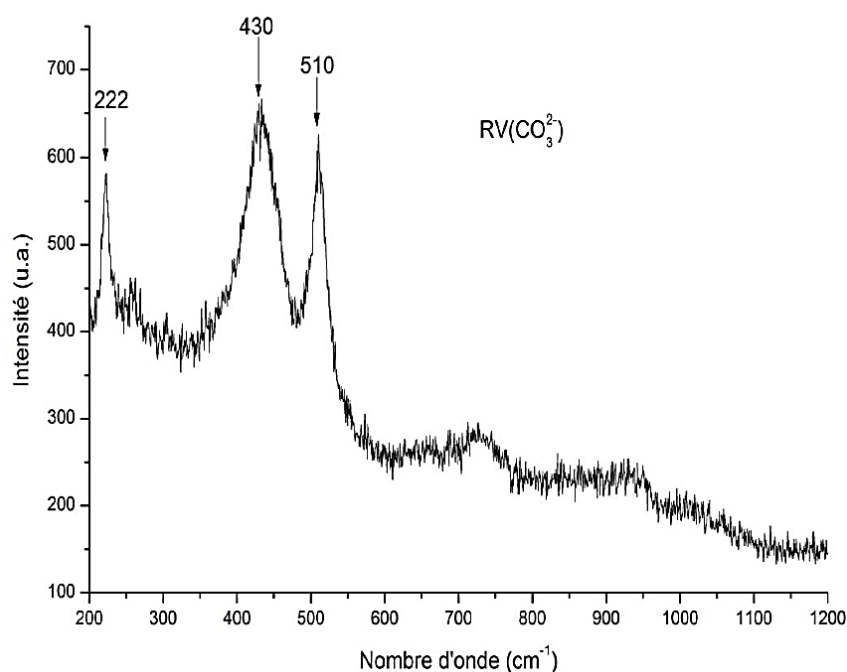


Figure III.5 : Analyse par μ -spectroscopie Raman des couches de produits de corrosion obtenues par polarisation anodique (16 heures) à courant imposé de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution désaérée de 0,05 M NaCl et 0,01 M NaHCO_3 . Spectre du composé majoritaire.

Pour les concentrations les plus faibles (0,01 et 0,05 M) en carbonates, le principal produit de corrosion observé est la rouille verte carbonatée ($\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), qui se forme préférentiellement à la variété chlorurée [5]. Son spectre se caractérise par 3 pics principaux à 222, 430 et 510 cm^{-1} clairement visibles sur la fig. III.5.

Pour des concentrations plus importantes en carbonates (0,1 et 0,5 M), la sidérite est le principal produit observé (fig. III.6). On retrouve ses pics principaux à 274 et 1085 cm^{-1} et ses pics moins intenses à 498 et 727 cm^{-1} . Cependant, pour une concentration en NaHCO_3 de 0,1 M de la rouille verte a également été analysée (spectre non présenté). Cette concentration correspond à une situation intermédiaire et où les deux phases sont susceptibles de se former. La nature de la phase majoritairement formée dépend alors du potentiel et/ou de la densité de courant appliquée [4,5]. A priori, plus le potentiel est élevé durant la polarisation, plus les composés contenant du Fe(III) sont susceptibles d'être formés.

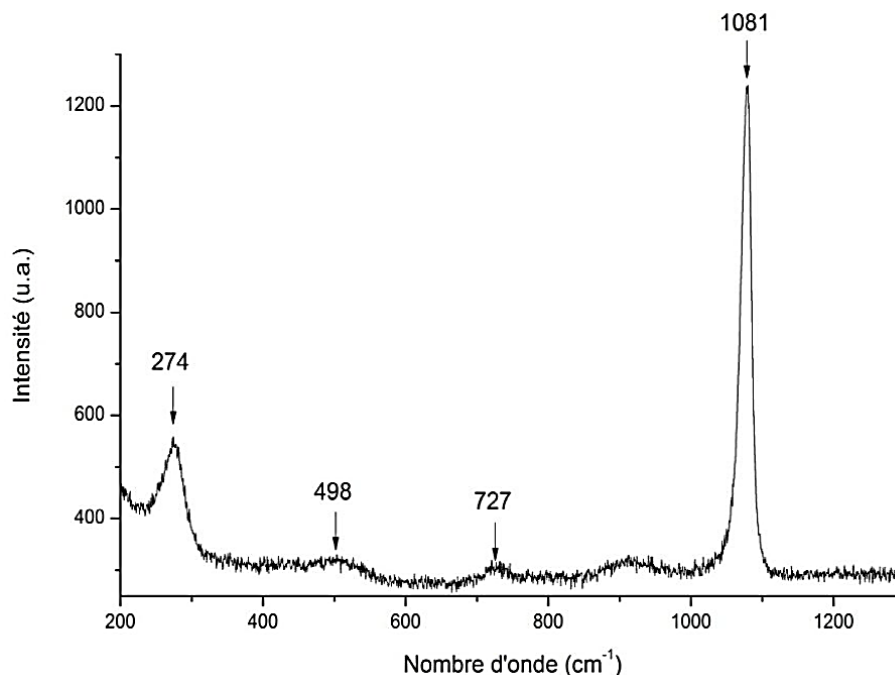


Figure III.6 : Analyse par μ -spectroscopie Raman des couches de produits de corrosion obtenues par polarisation anodique (16 heures) à courant imposé de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution désaérée de 0,05 M NaCl et 0,1 M NaHCO_3 . Spectre du composé majoritaire.

III.2.3. Influence de la densité de courant imposée

Les expériences décrites ici ont été effectuées dans des solutions désaérées de 0,05 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl avec des densités de courant comprises entre 5 et 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Différentes courbes chronopotentiométriques sont présentées sur la figure III.7.

La densité de courant détermine avant tout la quantité de fer oxydé, mais elle influe également sur la chimie de l'interface métal/solution. En effet, plus la dissolution du fer est rapide, plus la concentration en ions Fe^{2+} à l'interface est susceptible d'être élevée. Le caractère acide des ions $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$, lié à la formation du complexe FeOH^+ par hydrolyse selon la réaction $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$, entraîne alors une acidification du milieu interfacial. Au potentiel de corrosion, ce phénomène est compensé par la réduction des H^+ , tandis qu'en

polarisation anodique la production d'ions Fe^{2+} excède largement la consommation d'ions H^+ par la réaction cathodique. L'acidification peut donc être importante pour des densités de courant élevées.

Par ailleurs, la densité de courant influe également sur le potentiel de l'électrode, comme le montre la figure III.7. On observe que plus la densité de courant imposée est importante plus le potentiel résultant est important. Cette augmentation du potentiel peut influencer sur la nature des produits de corrosion formés.

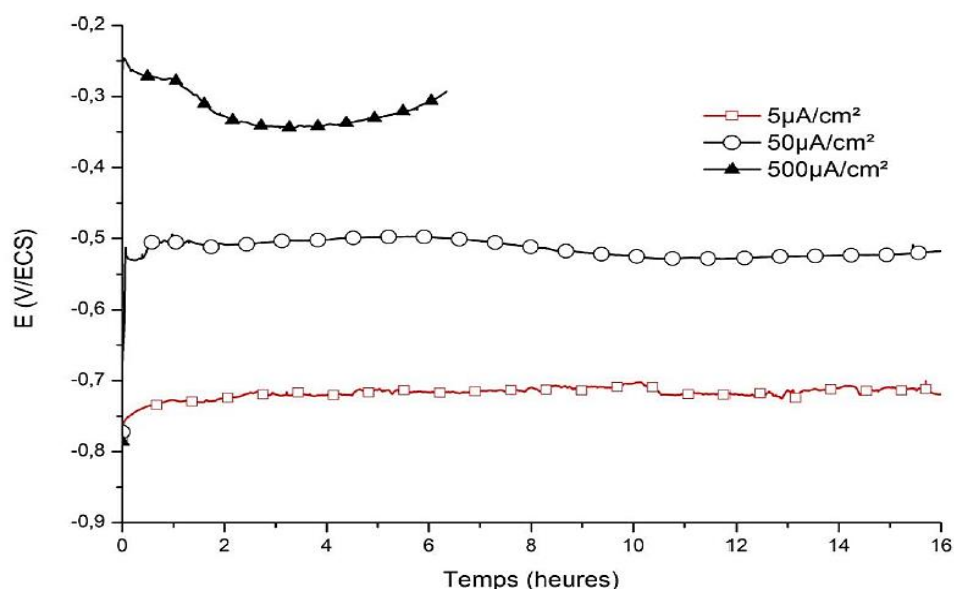


Figure III.7 : Courbes chronopotentiométriques obtenues à différentes densités de courant lors d'expériences de polarisation anodique dans des solutions désaérées de 0,05 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl .

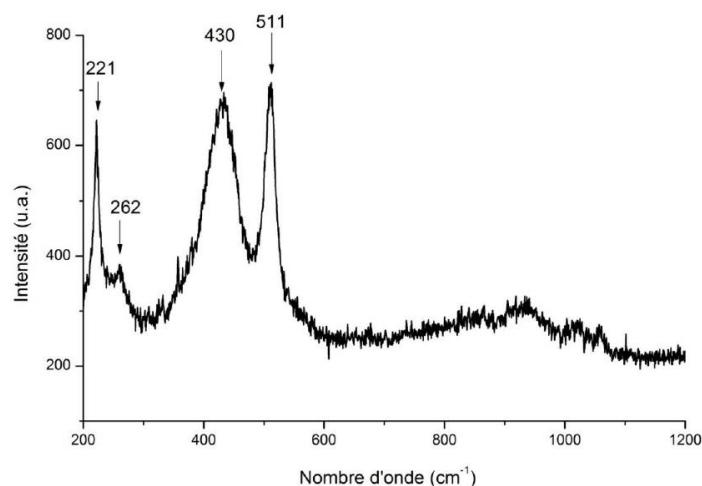


Figure III.8 : Analyse par µ-spectroscopie Raman des couches de produits de corrosion obtenues par polarisation anodique (16 heures) à courant imposé de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution désaérée de 0,05 M NaCl et 0,05 M NaHCO_3 . Exemple typique des spectres obtenus.

L'analyse Raman des produits obtenus fait d'ailleurs apparaître une nette différence entre les faibles et les fortes densités de courant. Pour les polarisations anodiques effectuées à 5 et 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, le principal produit formé est la rouille verte carbonatée (Fig. III.8). Le phénomène d'acidification de l'interface évoqué plus haut semble donc limité dans ce cas car la rouille verte se dissout aisément aux pH acides (cf. fig. I.17). De plus c'est également la rouille verte qui se forme au potentiel d'abandon dans des conditions similaires [4,6].

Pour les polarisations anodiques effectuées à 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ nous avons cependant mis en évidence la sidérite FeCO_3 (fig. III.9) et plus ponctuellement la magnétite Fe_3O_4 . Le temps de polarisation de cette expérience est plus court mais la quantité de fer dissous est plus importante que pour les deux autres polarisations. Il est donc fort probable que le pH de la solution soit significativement plus bas lorsque la densité de courant devient très importante. Le rapport des concentrations $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ est donc élevé à l'interface, ce qui favorise la formation de la sidérite vis-à-vis de la rouille verte (et de la chukanovite) [4].

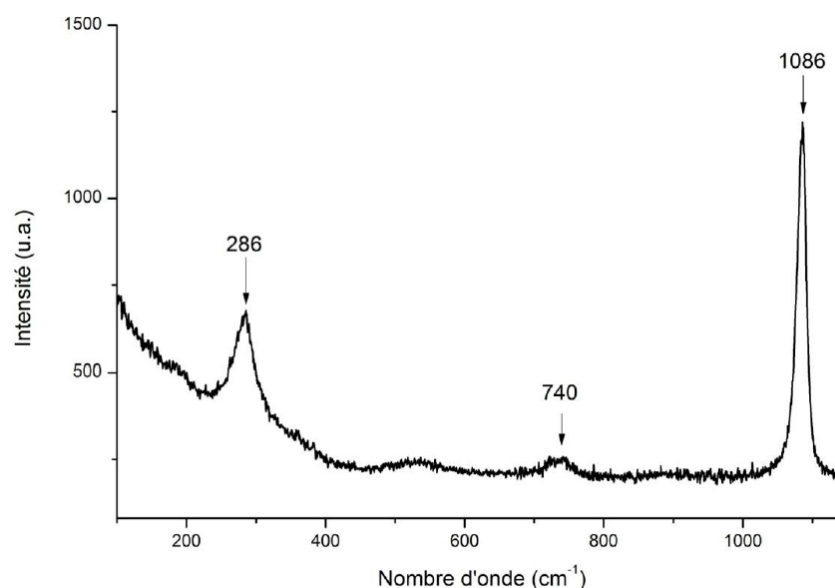


Figure III.9 : Analyse par μ -spectroscopie Raman des couches de produits de corrosion obtenues par polarisation anodique (7 heures) à courant imposé de 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution désaérée de 0,05 M NaCl et 0,05 M NaHCO_3 . Spectre du composé majoritaire.

III.2.4. Influence de la durée de polarisation

La durée de polarisation est un élément qui peut influencer sur l'épaisseur de la couche de produits de corrosion mais également sur le type de produits formés. Après le premier jour de polarisation, quelle que soit la densité de courant, le potentiel tend à augmenter au cours du temps. Un exemple est présenté sur la figure III.10. Cette augmentation de potentiel pourrait être liée à la croissance en épaisseur de la couche de produits de corrosion. En effet, si cette couche est très résistive, elle s'oppose au passage du courant. Si elle est adhérente et poreuse,

le courant circule essentiellement via les porosités. L'augmentation de l'épaisseur de la couche accroît cet effet barrière et induit ainsi une augmentation du potentiel, nécessaire au maintien d'un courant constant.

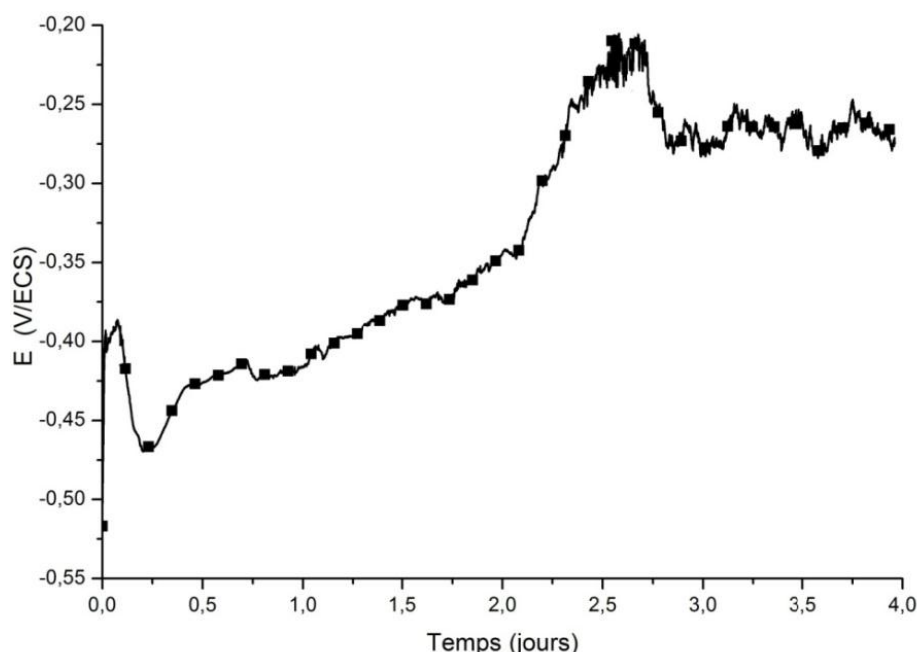


Fig III.10 : Courbe chronopotentiométrique obtenue lors de la polarisation anodique ($50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) d'une électrode d'acier dans une solution désaérée de $0,1 \text{ M NaHCO}_3$ et $0,05 \text{ M NaCl}$.

Des expériences identiques (même concentration et même densité de courant) sur des temps plus courts (24 h) ont montré que la couche de produits de corrosion était formée principalement de rouille verte carbonatée. Nous avons observé (spectres non présentés) que l'augmentation de la durée de polarisation augmentait la proportion de sidérite au détriment de la rouille verte. Ceci est en accord avec la thermodynamique, puisque la rouille verte carbonatée est métastable vis à vis de la sidérite (cf. fig. I.17).

III.3. Etude électrochimique d'électrodes d'acier recouvertes d'argilite de Bure en solutions carbonatées

Une couche d'argilite de Bure est maintenant compactée sur la surface active de l'électrode de travail. L'objectif est de simuler le contact chemisage / argilite et de se rapprocher ainsi des conditions du stockage des déchets radioactifs. En effet, cette argilite contient des composés (FeS_2 , CaCO_3 ...) qui pourront interagir avec le métal et/ou avec les produits de corrosion formés. Les expériences présentées par la suite ont été effectuées à

plusieurs reprises. Les résultats présentés sont la synthèse de ces essais lorsqu'ils se sont avérés reproductibles. Sinon, les résultats de chacune des expériences sont présentés.

III.3.1. Effet de la couche d'argilite sur le transport de l'oxygène

Les figures III.11a et III.11b présentent le courant de couplage circulant entre deux électrodes d'acier placées dans des conditions différentes. La figure III.11a présente le couplage entre une électrode recouverte d'argilite et une électrode nue. La figure III.11b présente le couplage entre une électrode sur laquelle l'argilite a simplement été déposée et une électrode sur laquelle l'argilite a été compactée.

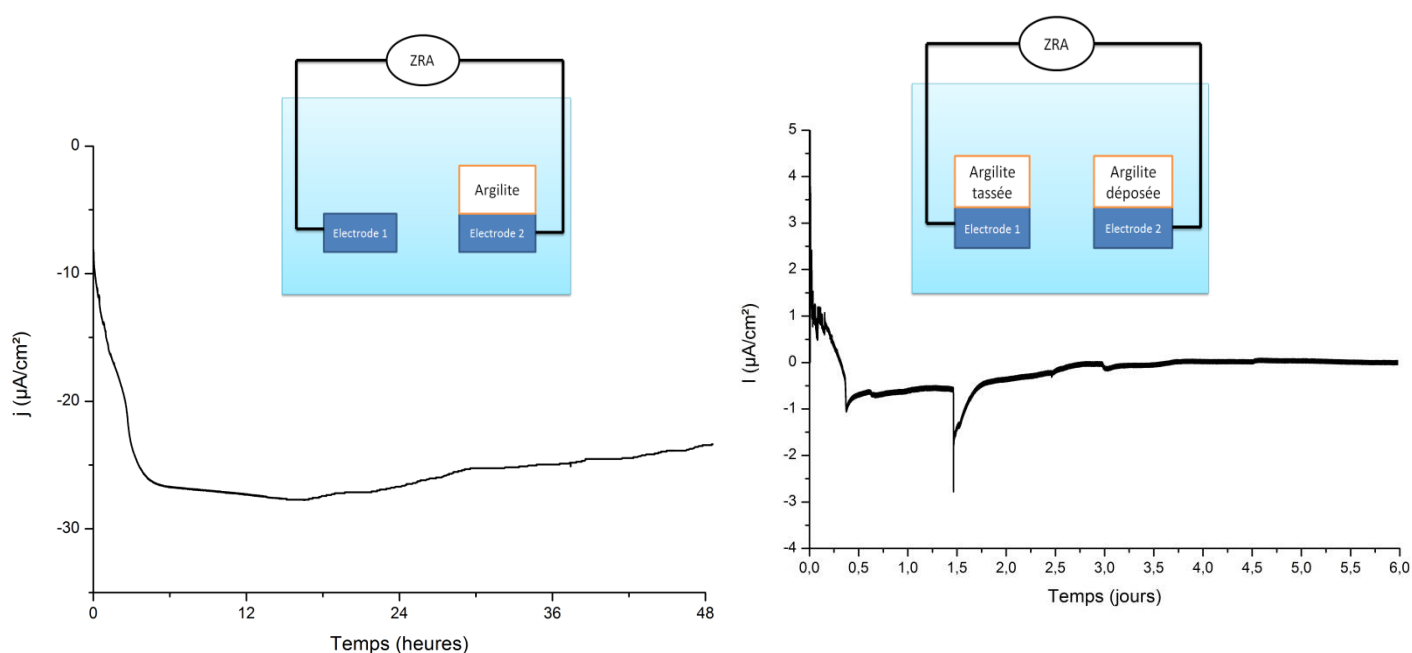


Figure III.11a : courant galvanique résultant du couplage entre une électrode nue et une électrode recouverte d'argilite dans une solution de NaHCO_3 0,01 M et NaCl 0,01 M à 25°C

Figure III.11b : courant galvanique résultant du couplage entre une électrode recouverte d'argilite tassée et une électrode recouverte d'argilite déposée dans une solution de NaHCO_3 0,01 M et NaCl 0,01 M à 25°C

La figure III.11a met clairement en évidence qu'une pile galvanique s'est formée, l'électrode sous argilite étant l'anode et l'électrode nue la cathode. Il s'agit essentiellement d'une pile d'aération différentielle : le transport d'oxygène est gêné par la couche d'argilite alors que pour atteindre l'électrode nue l'oxygène n'a qu'à diffuser à travers la solution. Nous verrons plus loin que ces résultats sont confirmés par la formation sous la couche d'argilite de produits de corrosion très sensibles à l'action de l'oxygène.

Les polarisations sous argilite ont donc été faites par la suite sans désaérer les solutions avant polarisation.

La figure III.11b montre à l'inverse que le mode de déposition de l'argilite n'a pas d'effets notables sur le transport de l'oxygène. En effet, le courant de couplage entre les deux électrodes atteint rapidement une valeur nulle.

III.3.2. Effets de la couche d'argilite sur le transport de matière

La couche d'argilite, bien que très poreuse, constitue cependant une barrière physique qui entrave le transport de matière entre la surface de l'électrode et l'extérieur. Le transport de matière y est essentiellement assuré par diffusion et migration dans les pores et très peu par convection. La couche d'argilite conduit donc à un confinement de la solution à l'interface acier/argilite. Les effets du confinement produit par des couches d'argile beaucoup plus fines ($\sim 500 \mu\text{m}$) ont par ailleurs déjà été étudiés et il a été observé que les effets induits pouvaient être importants [7].

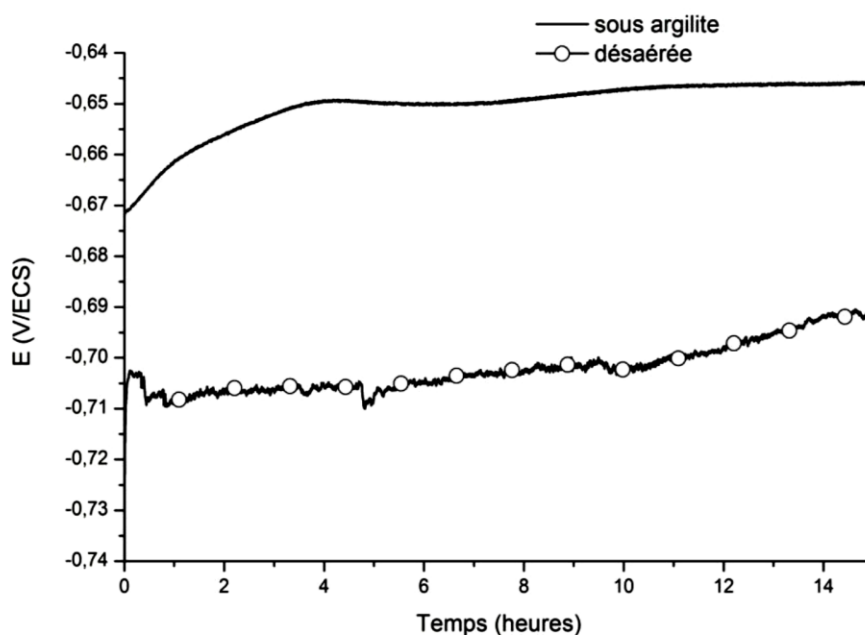


Figure III.12 : Courbes chronopotentiométriques obtenues lors d'une polarisation anodique à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution de $0,1 \text{ M NaHCO}_3$ et $0,05 \text{ M NaCl}$.

La figure III.12 compare les courbes chronopotentiométriques obtenues avec une électrode polarisée dans une solution désaérée et celles obtenues avec une électrode polarisée sous argilite dans une solution non désaérée. Une différence de potentiel de l'ordre de 40 mV est observée entre les deux courbes. Cette petite différence indique que les deux électrodes sont dans des conditions assez voisines et confirme que la surface d'acier sous la couche

d'argilite n'est que très faiblement aérée. L'effet barrière de la couche d'argilite vis-à-vis du transport de l'oxygène est donc une nouvelle fois confirmé.

Cet effet barrière concerne bien entendu toutes les espèces, et en particulier Fe^{2+} . Comme nous l'avons indiqué plus haut, la polarisation anodique tend à provoquer une acidification de l'interface de par la production massive d'ions Fe^{2+} . La couche d'argilite pourrait donc favoriser ce phénomène en entravant le transport des ions Fe^{2+} de l'interface où ils sont produits vers l'électrolyte.

Une détermination approximative du pH interfacial a donc été réalisée. Pour ce faire, une microélectrode de pH a été placée dans l'argilite à environ 0,5 mm de la surface de la résine (cf. encart de la figure III.13). Elle n'a pas été positionnée directement au-dessus de la surface de l'acier de façon à ne pas créer de zone confinée entre les deux électrodes. Le pH de la solution a préalablement été fixé à 7 par l'ajout d'acide chlorhydrique. Une quantité inhabituellement élevée d'argilite a été déposée sur l'électrode afin d'augmenter le confinement de la solution. Le suivi du pH au cours du temps lors d'une expérience de polarisation anodique à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ est présenté sur la figure III.13.

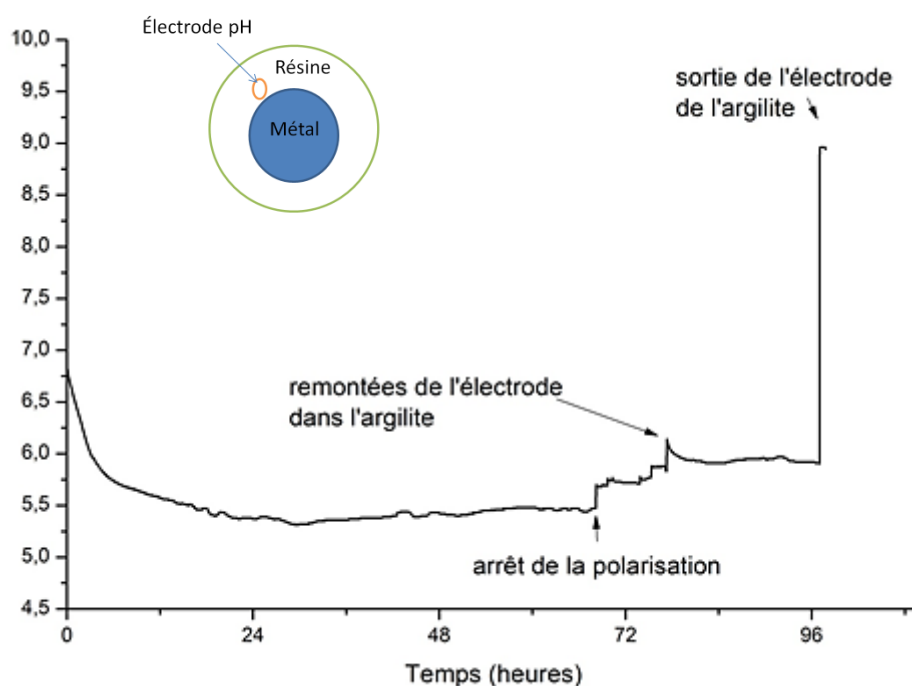


Figure III.13 : Mesure du pH en fonction du temps pendant puis après une polarisation à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution de NaHCO_3 0,1 M et NaCl 0,05 M.

Il apparaît qu'avec cette densité de courant élevée, le pH au voisinage de l'interface diminue pour se stabiliser au bout de quelques heures à une valeur de 5,5. Le pH interfacial augmente brusquement, d'environ 0,25, à l'arrêt de la polarisation, mais n'augmente que de très peu ($\Delta\text{pH} \approx 0,2$) dans les heures qui suivent.

Nous avons également modifié la distance séparant l'électrode de pH de la surface d'acier. L'augmentation de cette distance conduit à une augmentation du pH. Plus exactement, le pH augmente tout au long de l'épaisseur de l'argilite.

On note enfin que le pH de la solution à l'issue de l'expérience atteint une valeur voisine de 9,0, plus élevée que la valeur initiale de 7,0. Les échanges entre l'électrolyte et l'atmosphère étant permis, un flux de CO₂ de l'électrolyte vers l'atmosphère s'établit. Le départ de CO₂ déplace l'équilibre entre le gaz carbonique dissous et les ions hydrogénocarbonates en conduisant à une augmentation du pH selon la réaction :



Cette expérience confirme donc que le pH interfacial diminue lors des polarisations anodiques. Cette variation, de l'ordre de $\Delta\text{pH} = 1,5$ pour la plus forte densité de courant, peut favoriser la sidérite vis-à-vis de la chukanovite ou de la rouille verte carbonatée, car la sidérite se forme pour des rapports de concentrations $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ et $[\text{HCO}_3^-]/[\text{OH}^-]$ plus élevés [4]. Cet effet dû à la polarisation anodique s'oppose par contre à l'augmentation de pH de la solution associée au flux de CO₂ de l'électrolyte vers l'atmosphère. Les variations du pH interfacial pourraient ainsi être relativement modérées pour les plus faibles densités de courant (5-50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

III.4. Etude de la corrosion d'électrodes d'acier recouvertes d'argilite en solution carbonatée et chlorurée à 25 °C

Ce volet de l'étude concerne le comportement de l'acier E24 au potentiel d'abandon.

III.4.1. Produits de corrosion formés

Une électrode a été laissée au potentiel d'abandon durant trois mois sous une couche d'argilite dans une solution de 0,05 M NaHCO₃ et 0,05 M NaCl à 25°C. Le pH initial de la solution était de 8,1. Il a augmenté jusqu'à 8,6, valeur mesurée en fin d'expérience.



Figure III.14 : Photographie de la surface de l'électrode juste après sa sortie de la solution, à l'issue des 3 mois au potentiel d'abandon.

On peut voir sur la figure III.14 une photographie de l'électrode en fin d'expérience. On observe que la couche de produits de corrosion est très fine voire absente de la périphérie de la surface active. Elle est beaucoup plus épaisse ailleurs.

L'analyse par spectroscopie Raman a montré que la zone périphérique était principalement recouverte de sidérite (figure III.15). Cependant, le spectre Raman présenté montre un phénomène de fluorescence superposé au spectre de la sidérite. Cette fluorescence est similaire à celle observée lors de l'analyse Raman de l'argilite. L'observation visuelle et l'analyse Raman de la surface laissent à penser que sidérite et argilite sont présentes conjointement dans la couche recouvrant la périphérie de l'électrode.

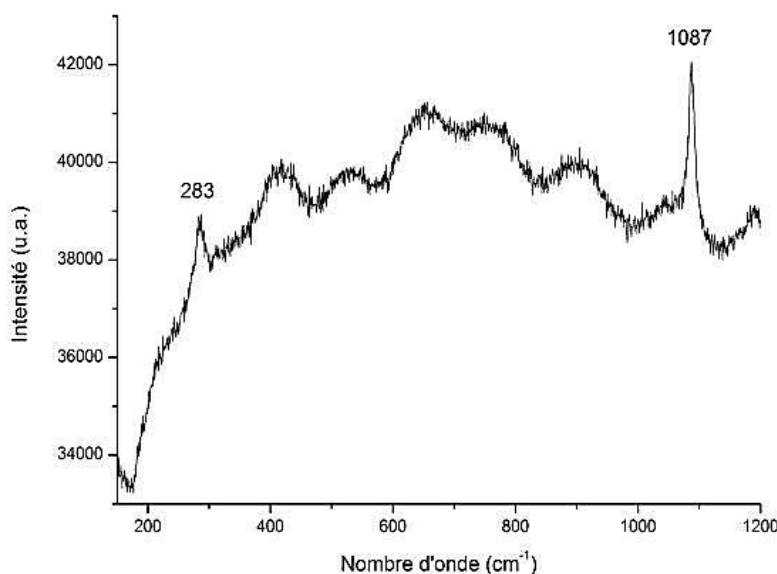


Figure III.15 : Analyse Raman de la zone périphérique de la couche de produits de corrosion.

L'analyse du reste de la surface conduit au même constat. La partie externe de la couche formée contient essentiellement de la sidérite et de l'argilite (spectres non présentés).

Nous avons ensuite procédé à une analyse de la strate interne de cette couche, en retirant la strate externe par grattage au scalpel. Cette analyse a permis d'établir que les sulfures de fer étaient en fait majoritaires à l'interface métal / produits de corrosion. Sur la figure III.16, les pics observés à 202 cm⁻¹, 255 cm⁻¹ et 295 cm⁻¹ correspondent à la mackinawite FeS. Le pic observé à 355 cm⁻¹ est attribuable à la greigite Fe₃S₄.

La couche de produits de corrosion est donc constituée d'une fine strate interne de sulfures de fer surmontée d'une strate beaucoup plus épaisse composée de sidérite. Dans les parties les plus externes de cette strate, la sidérite et l'argilite sont entremêlées. La transition entre la couche de produits de corrosion et la couche d'argilite s'effectue donc de manière progressive.

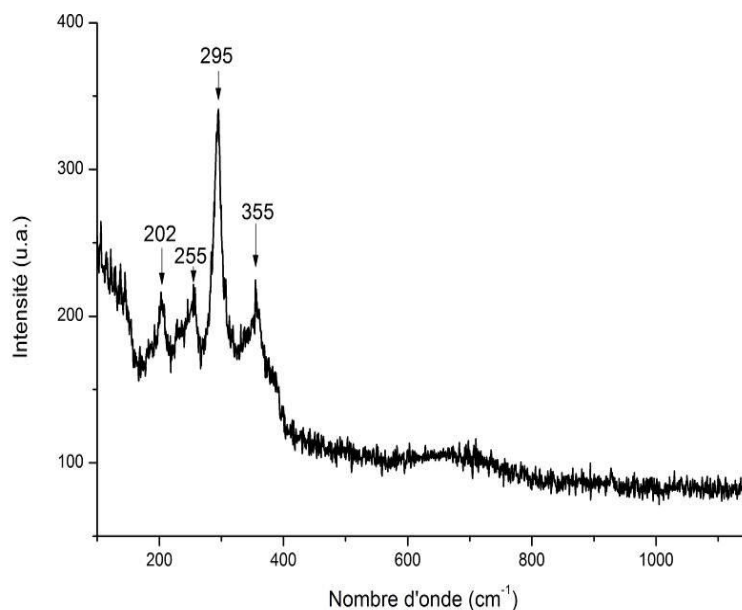


Figure III.16 : Analyse Raman de la couche de produits de corrosion (face interne, côté métal), hors zone périphérique.

Le soufre est au degré d'oxydation (-II) dans la mackinawite alors qu'a priori il n'est pas présent dans cet état d'oxydation dans l'argilite. Le principal minéral contenant du soufre est la pyrite, où S est au degré d'oxydation (-I). On peut émettre deux hypothèses sur la présence de soufre (-II) dans les produits de corrosion :

- Des bactéries auraient pu réduire des ions sulfates préalablement, générant des espèces sulfures dissoutes dans l'eau porale de l'argilite. Le fer dissous issu de la corrosion de l'électrode précipiterait alors avec ces sulfures.
- La pyrite présente dans l'argilite se réduirait spontanément au contact du métal (cf. fig. I.13).

III.4.2. Vitesses de corrosion

Trois électrodes recouvertes d'une couche d'argilite ont été laissées au potentiel d'abandon dans une solution de 0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl durant une année. Leurs vitesses de corrosion ont été déterminées par méthode électrochimique à différents temps intermédiaires. L'électrode 1 était recouverte d'une couche d'argilite plus épaisse que l'électrode 2, elle-même recouverte d'une couche d'argilite plus épaisse que l'électrode 3.

L'évolution de l'interface acier/argilite et de la vitesse de corrosion a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'étude par SIE a été effectuée en appliquant une perturbation $\Delta E = \pm 10 \text{ mV}$ sur une plage de fréquence allant de 20 kHz à 3 mHz.

La figure III.17 montre les résultats représentés dans le plan complexe de Nyquist pour l'électrode 1. Les résultats obtenus pour les deux autres électrodes sont similaires.

Les diagrammes de la figure III.17 sont typiques de tous ceux obtenus dans nos électrolytes. Ils apparaissent constitués d'une seule boucle capacitive aplatie. De tels diagrammes peuvent être modélisés en première approche par un circuit équivalent simple, comprenant une résistance R_e , correspondant à la résistance de l'électrolyte, une seconde résistance R_t correspondant au transfert de charges et une CPE correspondant à la capacité de double couche. Ce circuit équivalent est présenté sur la figure III.18.

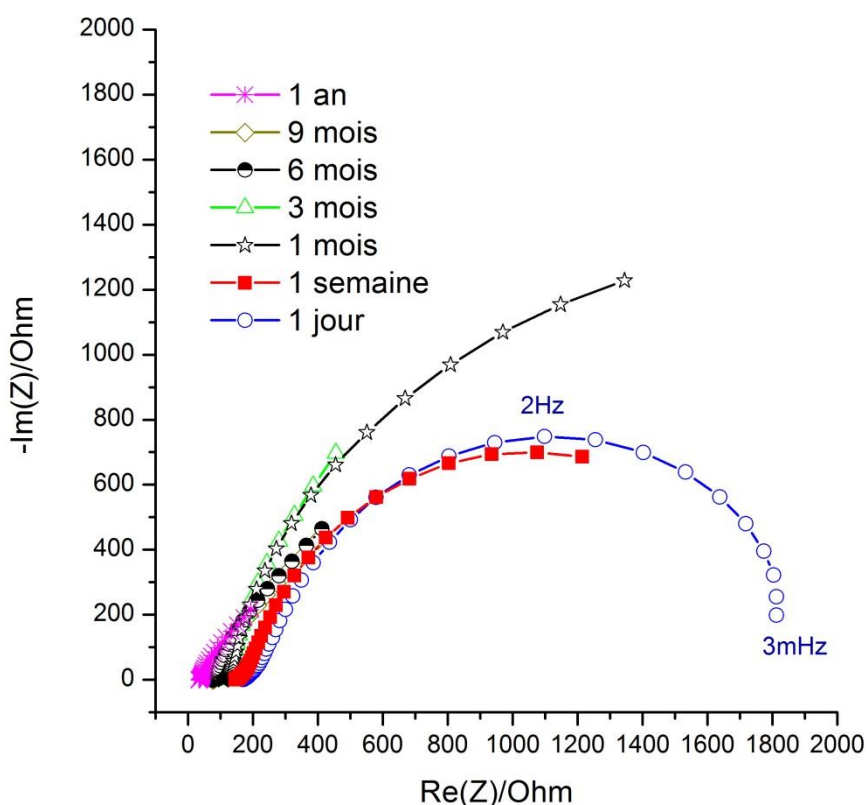


Figure III.17 : Diagrammes de Nyquist illustrant l'analyse par SIE du comportement de l'électrode 1.

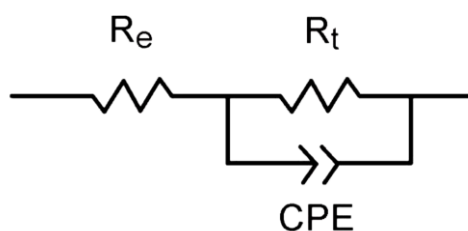


Figure III.18 : Circuit équivalent utilisé pour modéliser le comportement électrochimique du système.

Sur la Figure III.17, on observe que la résistance de l'électrolyte (solution + couche d'argilite) diminue au cours du temps. Cette baisse est explicable sur les premiers jours par la

saturation de l'argilite par la solution. En revanche, sur des temps plus long, on peut se demander si cette baisse ne pourrait pas provenir d'une déstabilisation de l'argilite ou du moins d'une transformation partielle.

Le logiciel EC-lab (logiciel propre du potentiostat) a permis de modéliser la courbe avec le circuit équivalent proposé (fig. III.18) et de déterminer la résistance de transfert de charges, supposée correspondre ici à la résistance de polarisation R_p (cf. paragraphe II.4.3). Cette dernière permet d'estimer la vitesse de corrosion instantanée des électrodes à laquelle elle est reliée par la relation de Stern et Geary :

$$j_{corr} = \frac{B}{R_p} = \frac{0.02}{R_p}$$

La vitesse de corrosion V_{corr} est ensuite calculée à partir de j_{corr} via la loi de Faraday (cf. II.4.1).

La constante B a été fixée à 0,02 V, d'après la compilation des données de la littérature [7]. Notons donc que la valeur de B n'est pas connue avec exactitude ; elle pourrait raisonnablement se situer entre 0,015 et 0,025 V, ce qui reviendrait à une incertitude de $\pm 25\%$. Notre démarche est ici de donner une estimation de la vitesse de corrosion.

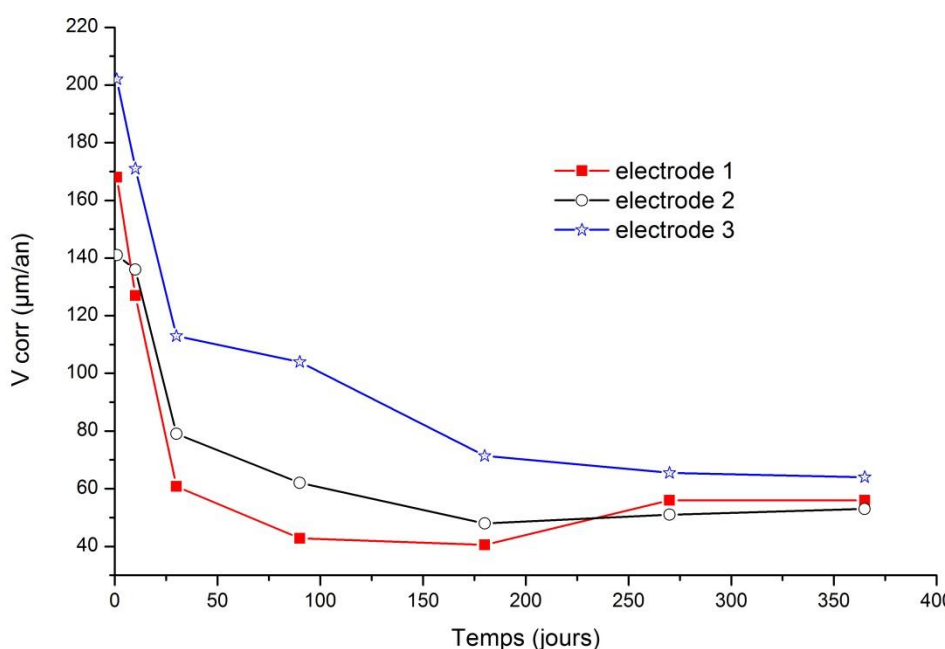


Figure III.19 : Evolution de la vitesse de corrosion des trois électrodes au cours du temps

Les vitesses de corrosion des trois électrodes baissent rapidement puis se stabilisent autour de 60 µm/an au bout de 6 mois. Cette diminution attendue est associée à la formation

de la couche de produits de corrosion qui, par un effet de barrière physique, protège plus ou moins efficacement l'acier de la corrosion. Cet effet protecteur est tributaire de la porosité et de l'adhérence de la couche, ainsi que de la nature des produits formés.

La figure III.20 résume les observations effectuées sur une électrode après 1 an au potentiel d'abandon.

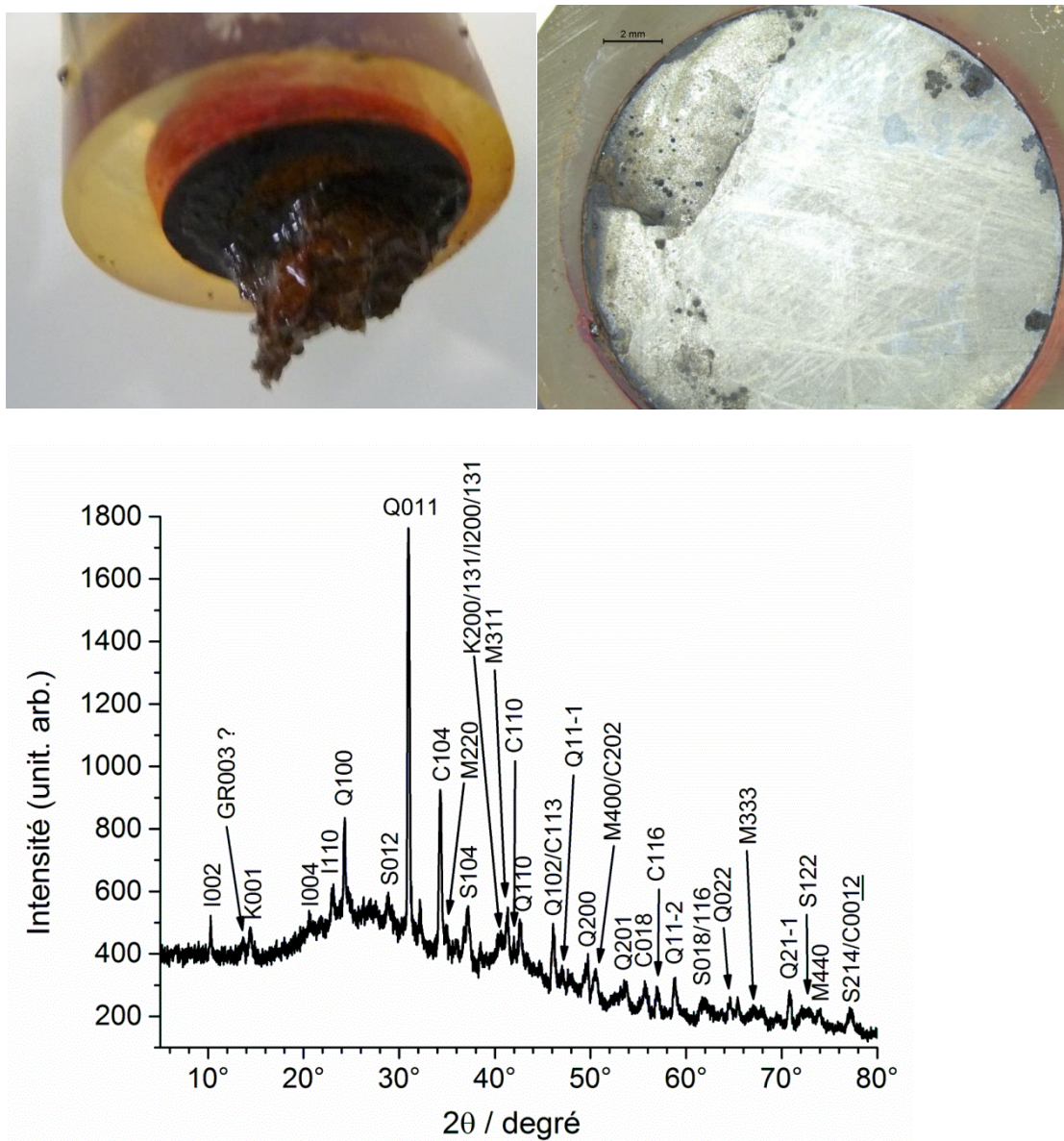


Figure III.20 : Photographies d'une électrode après 1 an au potentiel d'abandon (gauche : avant retrait des produits de corrosion, droite : après retrait) et résultat de l'analyse par diffraction X de la couche de produits recouvrant l'électrode. Ihkl = illite, Khkl = kaolinite, Qhkl = quartz, Shkl = sidérite, Chkl = calcite, Mhkl = magnétite et GRhkl = rouille verte carbonatée.

La photo de gauche montre l'électrode à sa sortie du milieu et après retrait de la couche d'argilite. On observe un important amas de produits de corrosion (mélangés à de l'argilite) sur un des côtés de l'électrode, qui suggère qu'un phénomène de corrosion localisée ait pu se produire. De fait, la seconde photo, prise après retrait complet des produits de corrosion, montre que la dégradation s'est localisée essentiellement sur une zone particulière de l'électrode. Le reste de la surface semble très peu corrodé. Ceci indique qu'un couplage galvanique s'est établi entre la zone corrodée et le reste de la surface.

Le diffractogramme X présente le résultat de l'analyse des produits de corrosion présents sur la surface de l'électrode, autour du « tubercule ». Les pics les plus intenses sont ceux du quartz (Q) et de la calcite (C). D'autres minéraux constitutifs de l'argilite sont également présents, la kaolinite (K) et l'illite (I). Deux produits de corrosion sont formellement identifiés, la magnétite (M) et la sidérite (S). La rouille verte carbonatée est peut-être également présente car un des pics du diffractogramme pourrait correspondre à son pic le plus intense (GR003).

On notera que les sulfures de fer, observés par spectroscopie Raman après 3 mois au potentiel d'abandon, ne sont pas détectés ici. Néanmoins, si la mackinawite est restée sous forme nanocristalline, elle est très difficile à identifier par DRX. La magnétite est par contre détectée ici, alors qu'elle ne l'avait pas été à 3 mois. Sa formation pourrait donc traduire une évolution de l'interface acier/argilite avec le temps : augmentation du pH, diminution de la concentration en sulfures...

III.5. Polarisation anodique d'électrodes d'acier recouvertes d'argilite à 25°C

III.5.1. Polarisation dans une solution de NaHCO₃ et NaCl

Les résultats présentés ici ont été obtenus dans des solutions de 0,1 M NaHCO₃ et 0,05 M NaCl non désaérées pour des temps de polarisation de 1 jour, 3 jours et 1 semaine. Les expériences ont chacune été reproduites au moins trois fois.

III.5.1.1. Temps de polarisation court et densité de courant inférieure à 50 µA/cm²

Pour des temps de polarisation relativement courts, c'est-à-dire inférieurs à 24 heures, le principal produit de corrosion observé est la rouille verte carbonatée Fe^{II}₄Fe^{III}₂(OH)₁₂CO₃ · 2H₂O (fig. III.21). L'application d'une densité de courant de 50 µA/cm² pendant 24 heures correspond à une épaisseur de métal corrodée d'environ 1,6 µm.

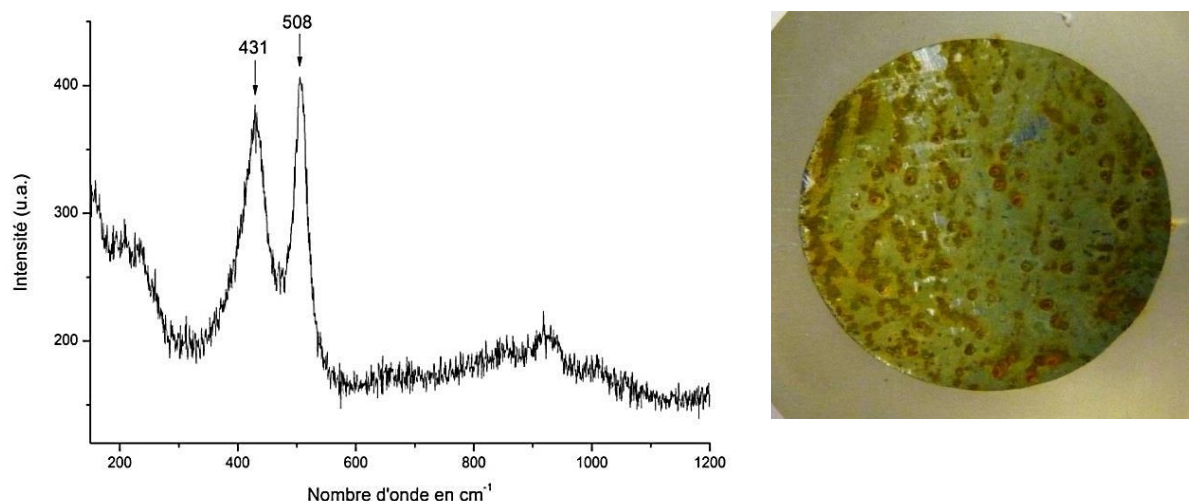


Figure III.21. : Analyse d'une électrode d'acier polarisée 24 heures à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$: Photographie de l'électrode et spectre Raman typique de ceux obtenus lors de l'analyse de la surface.

La rouille verte n'a été observée majoritairement que lorsque la densité de courant était relativement faible et lorsque le temps de polarisation était inférieur à 24 heures. Pour des temps de polarisation plus long (3 jours notamment), la rouille verte a été observée mais uniquement de façon ponctuelle.

III.5.1.1.a Temps de polarisation longs

Des polarisations de 3 jours et 1 semaine ont été réalisées. Pour une densité de courant identique à la précédente ($50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), le principal produit de corrosion identifié est la sidérite FeCO_3 . L'application d'une densité de courant de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 7 jours correspond à une épaisseur de métal corrodée d'environ $11,1 \mu\text{m}$.

Le spectre Raman de la figure III.22 est un spectre typique de la sidérite avec les pics principaux à 1084 cm^{-1} , 281 cm^{-1} et 183 cm^{-1} . Comme le montre la photographie (fig. III.22), l'électrode n'est pas uniquement recouverte de sidérite puisque une partie de la couche d'argilite adhère à la surface. Il semble qu'il existe une relation entre la présence de cette argilite et la sidérite puisque l'argilite n'adhère à la surface de l'électrode qu'en association avec la sidérite. Si un autre produit est obtenu, l'argilite n'adhère pas au substrat.

Pour le temps de polarisation le plus long (une semaine), la rouille verte n'est observée que rarement. La proportion de rouille verte décroît donc progressivement avec le temps

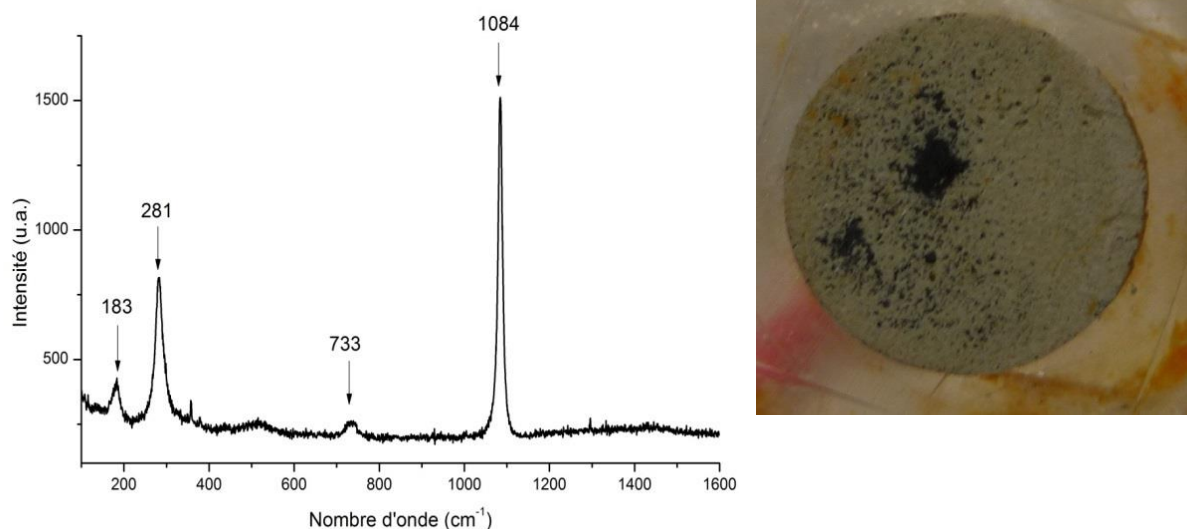


Figure III.22: Analyse d'une électrode d'acier polarisée 1 semaine à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$: Photographie de l'électrode et spectre Raman typique de ceux obtenus lors de l'analyse de la surface.

La plupart du temps, nous avons également observé de la magnétite Fe_3O_4 dans la partie interne de la couche de produits de corrosion. Cette magnétite pourrait être issue d'une transformation de la rouille verte carbonatée (qui contient du Fe^{III}) observée pour des temps de polarisation plus courts.

Ceci est particulièrement vrai pour les densités de courants appliquées les plus fortes ($500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Dans certains cas, le principal produit de corrosion observé à la surface des électrodes est la magnétite (figure III.23). Dans d'autres cas, la couche de produits obtenue est constituée d'une strate externe de sidérite et d'une strate interne de magnétite.

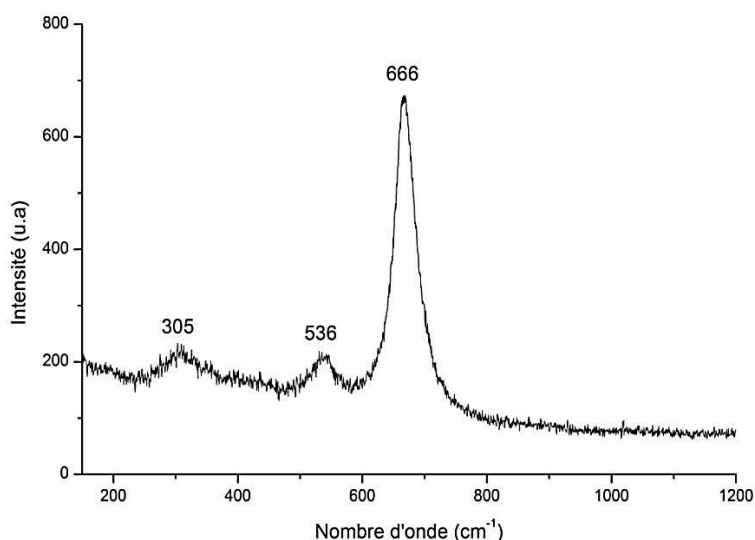


Figure III.23 : Analyse Raman de la surface du métal à l'issue d'une polarisation d'une semaine à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Spectre du composé majoritaire.

Comme discuté plus haut, l'augmentation de la densité de courant imposée a des répercussions à la fois sur le pH interfacial et sur le potentiel de l'électrode. Le diagramme de Pourbaix présenté au chapitre I (figure I.10) montre qu'à potentiel constant, le domaine de stabilité de la magnétite est situé à des pH plus élevés que celui de la sidérite. La diminution du pH interfacial induit par la polarisation anodique tend donc à favoriser la sidérite. Mais une augmentation du potentiel, même associée à une diminution du pH, peut déplacer le système vers le domaine de stabilité de la magnétite. Dans nos expériences de polarisation anodique, c'est donc l'augmentation du potentiel qui conduit, aux fortes densités de courant, à la formation de la magnétite.

III.5.1.1.b Produits de corrosion observés de manière ponctuelle

D'autres produits de corrosion ont été observés à la surface des électrodes mais de façon moins systématique. Tout d'abord, des sulfures de fer, à savoir la mackinawite FeS et la greigite Fe_3S_4 , ont pu être identifiées dans presque tous les cas.

Le spectre Raman présenté à titre d'exemple sur la figure III.24 est caractéristique d'un mélange de mackinawite et de greigite. Les pics observés à 208 cm^{-1} et 297 cm^{-1} sont ceux attribués dans la littérature à la mackinawite, tandis que les pics à 142 cm^{-1} et 359 cm^{-1} sont attribuables à la greigite.

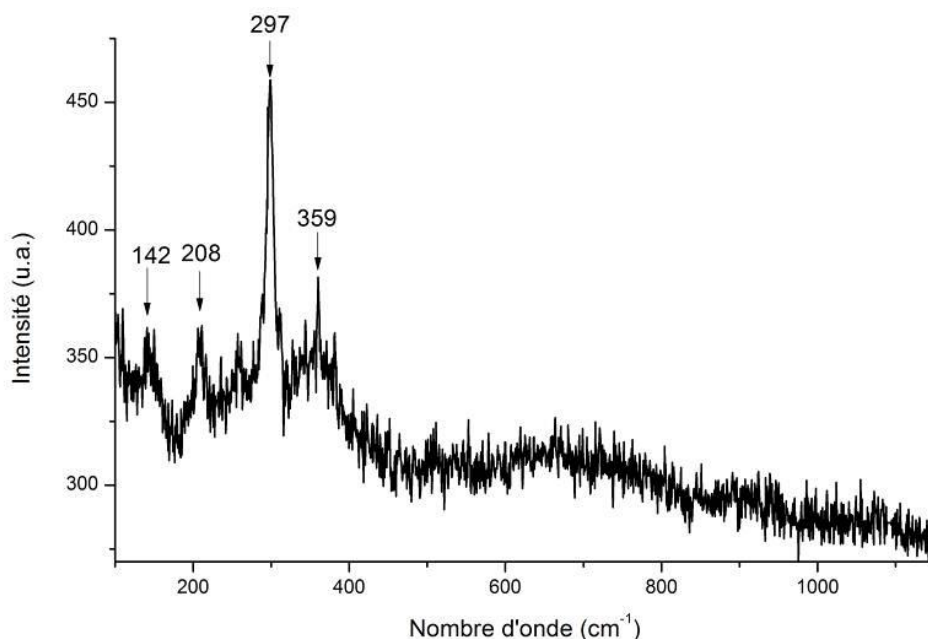


Figure III.24: Spectre Raman de sulfures de fer observés sur la surface d'une électrode polarisée à $50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 24 heures.

Les sulfures de fer ont été observés localement sur certaines électrodes ou sous forme d'un film recouvrant la quasi-totalité de la surface sur d'autres électrodes. Ces sulfures de fer ont toujours été observés à la surface du métal et constituent donc la strate la plus interne de la couche de produits de corrosion. La variabilité de la quantité de sulfures de fer observés provient probablement de l'hétérogénéité de l'argilite du Cox. Il est également intéressant de noter qu'aucun sulfure de fer n'a été observé pour la densité de courant utilisée la plus élevée (500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

La chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ a également été observée mais de façon ponctuelle et jamais sous forme de couche. On observe clairement sur la figure III.25 les pics caractéristiques de la chukanovite et notamment le pic le plus intense à 1071 cm^{-1} . La chukanovite a été essentiellement observée sur les électrodes laissées au potentiel d'abandon et sur les électrodes polarisées à des densités de courant faibles. Ce résultat est en accord avec les études antérieures [4,6,8].

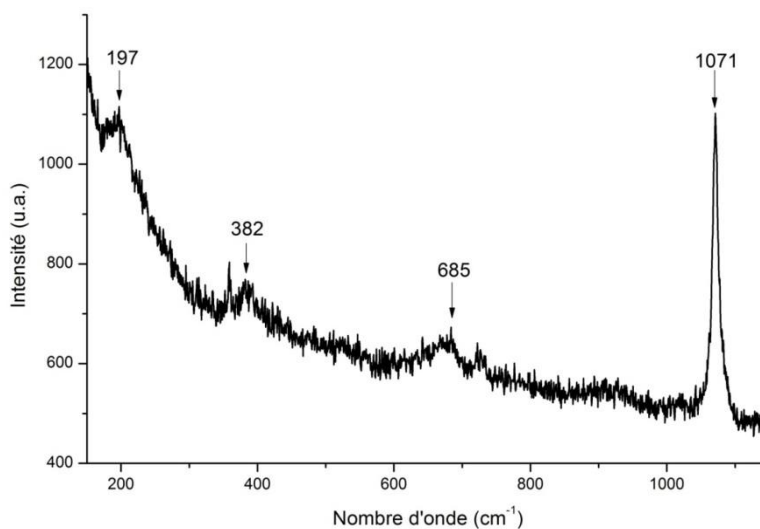


Figure III.25 : Spectre Raman observé à la surface du métal lors d'une polarisation à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 1 semaine.

III.5.2. Polarisations anodiques dans des solutions chlorurées exemptes de carbonates

La présence de l'hydroxychlorure ferreux $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ à la surface d'échantillons de l'expérience MCO [9] nous a incité à réaliser des expériences de polarisation anodique d'électrodes recouvertes d'argilite dans des solutions de NaCl. Nous avons opté pour une solution 1 M de NaCl car la phase requiert pour se former des concentrations en Cl^- très élevées [10]. Ainsi, même en milieu marin, il faut des conditions particulières à la surface du métal (légère diminution du pH et augmentation de la concentration en Cl^-) pour que $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ se forme [11]. Nous avons également choisi d'appliquer une densité de courant

assez faible ($50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), induisant un potentiel peu élevé, de façon à éviter la formation de fer (III).

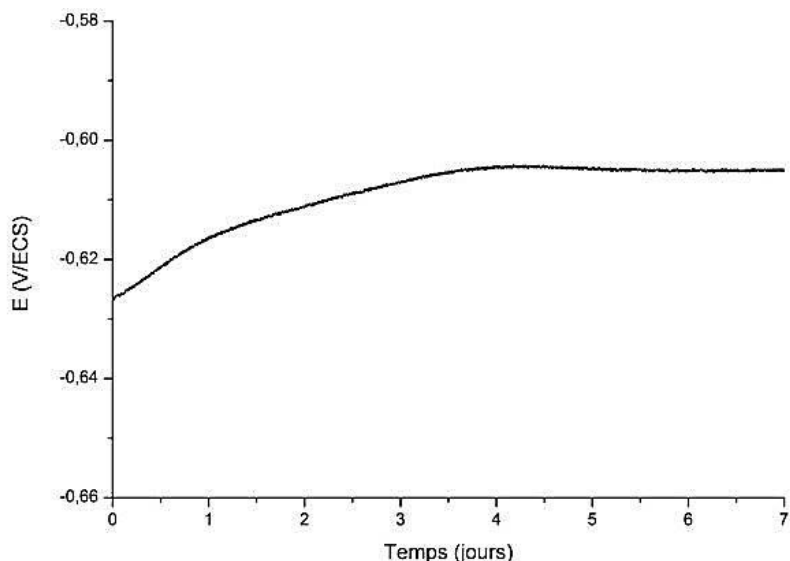


Figure III.26: Evolution en fonction du temps du potentiel d'une électrode recouverte d'argilite polarisée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution 1 M NaCl à 25°C.

Une polarisation à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution 1 M NaCl a ainsi été effectuée à 25°C, durant 1 semaine. On observe sur la figure III.26 correspondante que le potentiel évolue peu durant la semaine de polarisation. Il augmente de -0,625 V/ECS à -0,605 V/ECS pendant les 4 premiers jours et reste approximativement constant par la suite. La figure III.27 montre l'aspect de l'électrode à l'issue de l'expérience et deux spectres Raman caractéristiques. Il apparaît nettement sur cette figure que la surface de l'électrode n'est pas homogène : l'électrode est principalement recouverte d'une couche de produits de corrosion noire mais on peut également observer une zone blanchâtre.

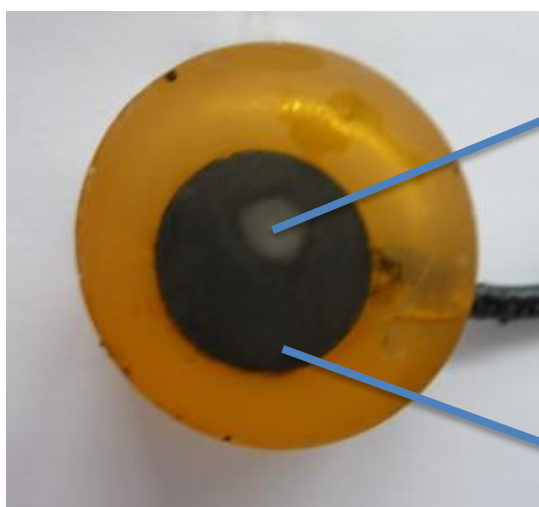
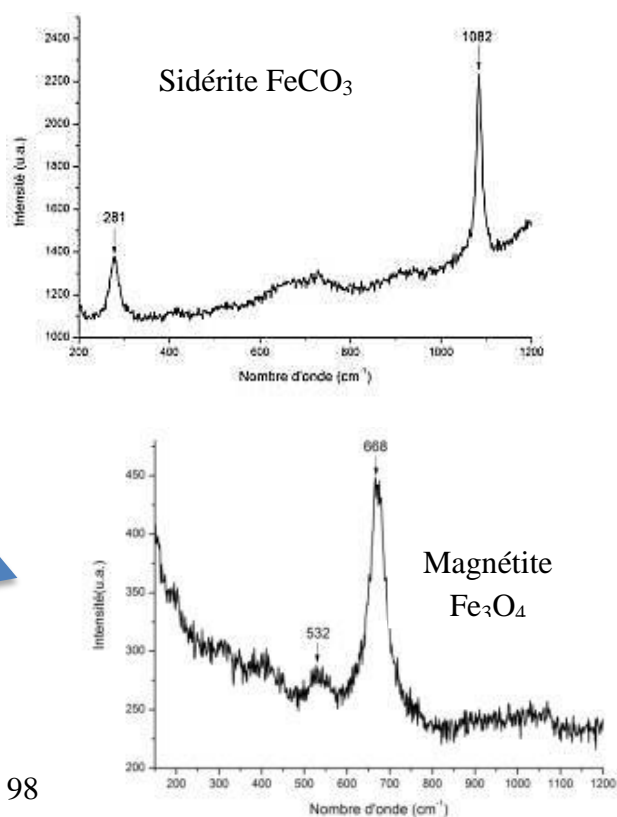


Figure III.27: Photographie de l'électrode après polarisation d'une semaine à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution 1 M NaCl à 25°C et spectres Raman caractéristiques.



La partie noire est constituée à la fois de rouille verte (spectre Raman non présenté) et de magnétite. Sur la partie blanchâtre de la sidérite, accompagnée de rouille verte, a pu être observée. La spectroscopie Raman n'est pas une technique permettant de discriminer la rouille verte carbonatée de la rouille verte chlorurée. Cependant, de par la présence de sidérite et étant donnée la plus grande stabilité de la rouille verte carbonatée par rapport à la rouille verte chlorurée, il est fort probable que la rouille verte présente sur l'électrode soit la rouille verte carbonatée, de composition $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5]. De la sidérite a été identifiée à la surface de l'échantillon alors que la solution ne comportait pas de carbonates. Les carbonates responsables de la formation de la sidérite proviennent donc de l'argilite, et très probablement de la dissolution de la calcite, qui constitue environ 20 % de l'argilite [12-13].

En conclusion, malgré une forte concentration en chlorures (1 mol/L), la phase $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ n'a pas pu être obtenue. Nos résultats semblent indiquer que les carbonates issus de la dissolution de la calcite présente dans l'argilite induisent la formation de produits de corrosion carbonatés, y compris dans nos expériences à court terme sous polarisation anodique où une forte quantité d'ions Fe^{2+} est produite très rapidement. Dans ce cas, la quantité de sidérite formée pourrait être limitée par la quantité de carbonates, liée à la vitesse de dissolution de la calcite. En effet, la production massive de $\text{Fe}(\text{II})$ dissous par la corrosion de l'acier et la précipitation de sidérite qui en résulte tendent à consommer les espèces carbonates dissoutes à l'interface métal/milieu. Cette diminution de la concentration en carbonates favorise alors la dissolution de la calcite, phénomène qui peut constituer le facteur limitant pour la formation de sidérite. Plusieurs paramètres sont inconnus à l'interface acier/argilite comme le pH et la concentration en fer (II), paramètres qui peuvent influencer sur la dissolution de la calcite. Notons par ailleurs que l'argilite est dans nos expériences finement broyée (diamètre moyen de 19 μm), ce qui rend la surface active de la calcite beaucoup plus grande que dans la roche et favorise sa dissolution.

La dissolution de la calcite pourrait également avoir un effet sur le pH interfacial de l'électrode. Les ions carbonates pourraient participer à tamponner le pH et éviter une baisse importante du pH suite à la polarisation anodique.

Approche thermodynamique :

Nos résultats expérimentaux peuvent être confrontés à une approche thermodynamique de l'équilibre entre la sidérite et l'hydroxychlorure de fer. Cet équilibre peut être décrit de la façon suivante :



Les conditions d'équilibre sont alors exprimées par :

$$\text{pH} = \text{pK} + 2 \log [\text{HCO}_3^-] - \log [\text{Cl}^-] \quad \text{(III.2)}$$

avec :

$$pK = (\Delta_f G^0(\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) + 2\Delta_f G^0(\text{HCO}_3^-) - 2\Delta_f G^0(\text{FeCO}_3) - \Delta_f G^0(\text{Cl}^-) - 3\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O})) / 2,303RT \quad (\text{III.3})$$

$$\text{où : } 2,303RT = 5,708 \text{ à } T = 298,15 \text{ K}$$

En utilisant les valeurs des enthalpies libres de formation des différents composés, regroupées dans le tableau III.1, on obtient :

$$pK = \{(-932,5) + 2(-586,8) - 2(-681) - (-527,9) - 3(-237,18)\} / 5,708 = 18,86$$

Les conditions d'équilibre sont donc : $\text{pH} = 18,86 + 2 \log [\text{HCO}_3^-] - \log [\text{Cl}^-]$

On note que la valeur du pK est très élevée, ce qui illustre la grande stabilité de la sidérite par rapport à la phase $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Par exemple, pour que le pH d'équilibre entre la sidérite et la phase $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ soit inférieur à 7, on calcule qu'il faut un rapport de concentration $[\text{Cl}^-]/[\text{HCO}_3^-]$ de l'ordre de 10^6 . Cette situation correspond par exemple à $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol/L}$ et $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-6} \text{ mol/L}$, en assimilant activité et concentration. Dans ce cas, le pH de l'équilibre entre les deux phases vaut 6,86 et $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ est alors la phase stable à $\text{pH} = 7$, pH initial des électrolytes considérés dans notre travail.

Dans l'argilite de Bure, une dissolution de la calcite même minime conduit rapidement à $[\text{HCO}_3^-] > 10^{-6} \text{ mol/L}$, permettant la formation de la sidérite dans un électrolyte pourtant caractérisé par $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol/L}$.

Tableau III.1. Données thermodynamiques utilisées pour l'étude des conditions d'équilibre entre la sidérite et $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Valeurs données pour les conditions standard de température (298,15 K) et de pression (1 bar).

Espèces considérées	Etat ^a	Degré d'oxydation ^b	$\Delta G_f^\circ / \text{kJ/mol}$	Références
$\text{FeCO}_3(\text{s})$	Cr	+2	-681	[5]
$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s})$	Cr	+2	-932,5	[10]
H_2O	L	-	-237,18	[14]
HCO_3^-	Aq	-	-586,8	[15]
Cl^-	Aq	-	-527,9	[15]

^a Cr, solide cristallin; L, liquide; et Aq, aqueux

^b degré d'oxydation du fer

III.5.3. Etude par imagerie électrochimique (SVET) des phénomènes induits par les hétérogénéités de la couche de produits de corrosion

Une électrode a tout d'abord été polarisée à 80°C sous argilite de façon à générer une couche de produits de corrosion inhomogène (cf. chap. IV). La surface de l'électrode a été ensuite analysée par μ -spectroscopie Raman. Enfin, l'activité électrochimique de cette électrode a été étudiée via la technique d'imagerie électrochimique par sonde vibrante (SVET). Pour ce faire, l'électrode a été immergée dans la solution S2 ($\text{NaHCO}_3 = 0,01 \text{ M}$ et $\text{NaCl} = 0,01 \text{ M}$) aérée. De faibles concentrations sont en effet nécessaires à la technique SVET (cf. chap. II, section II.5) car elles induisent une conductivité plus faible, ce qui améliore la sensibilité de la technique.

La figure III.28 présente une photographie de l'électrode avant étude par SVET et des spectres Raman caractéristiques de l'analyse de la couche de produits de corrosion obtenue.

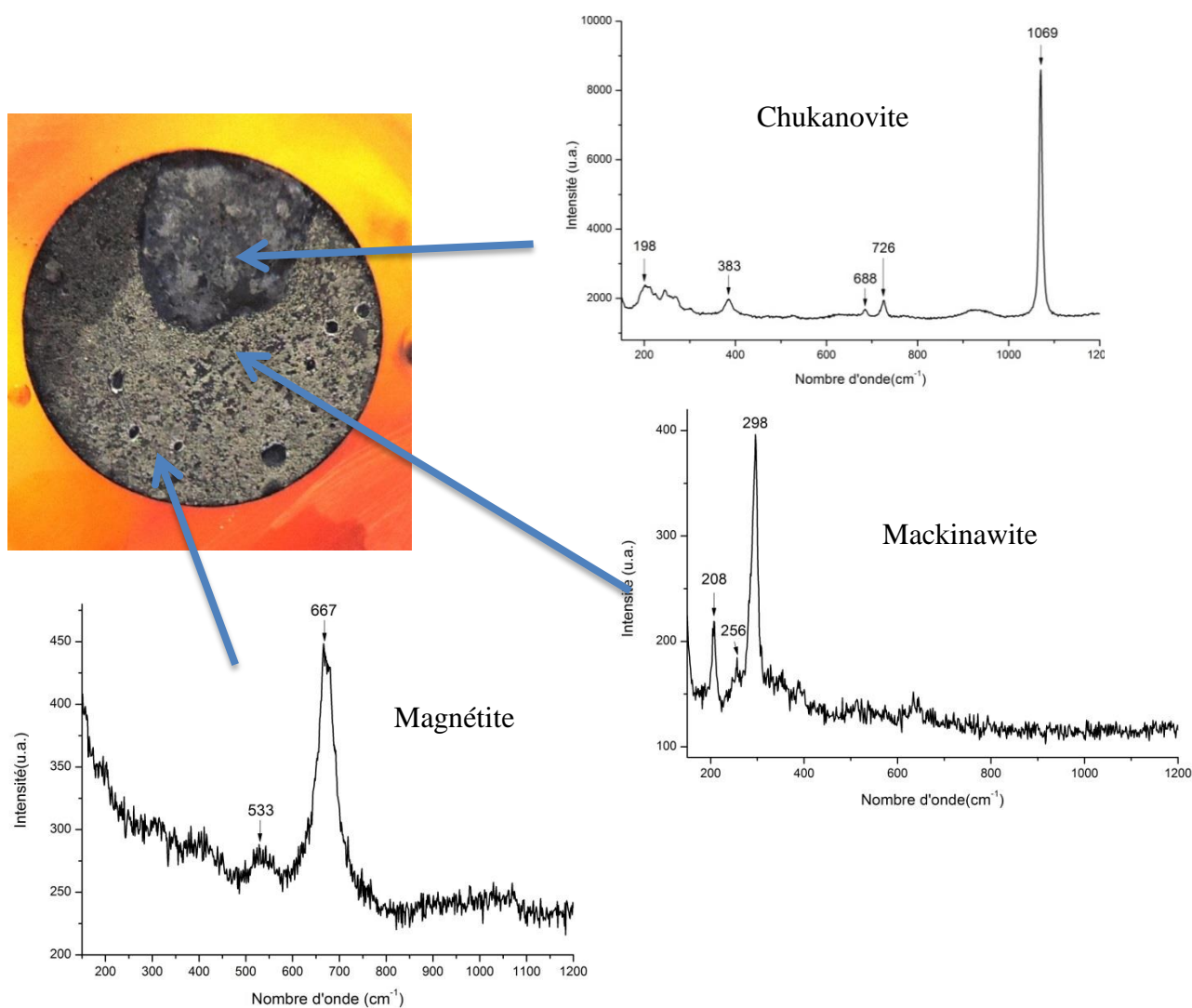


Figure III.28 : Image de l'électrode avant cartographie par SVET et exemples de spectres Raman observés

Visuellement, l'électrode présentait deux zones bien distinctes. La majeure partie de la surface était recouverte d'une strate externe blanche, essentiellement constituée de sidérite (zone 1). Une zone (2) moins étendue (en haut de l'électrode sur la photo) était recouverte d'une couche beaucoup plus fine, principalement constituée de chukanovite. Ponctuellement, de la sidérite a également été identifiée.

Sous l'épaisse strate externe de la zone 1 apparaît une strate noire interne semblant homogène. L'analyse Raman révèle qu'en réalité elle ne l'est pas. A la périphérie de la zone 2, la mackinawite est le principal constituant de cette strate interne. Dans les zones plus éloignées, la phase majoritaire est la magnétite.

Une cartographie de l'activité électrochimique a tout d'abord été réalisée avec l'électrode au potentiel d'abandon, dans la solution S2 aérée. Le rectangle bleu de la figure III.29 représente la zone cartographiée. Quant à la partie droite de cette figure, elle représente l'activité électrochimique mesurée. Les zones bleues sont cathodiques et les zones rouges anodiques.

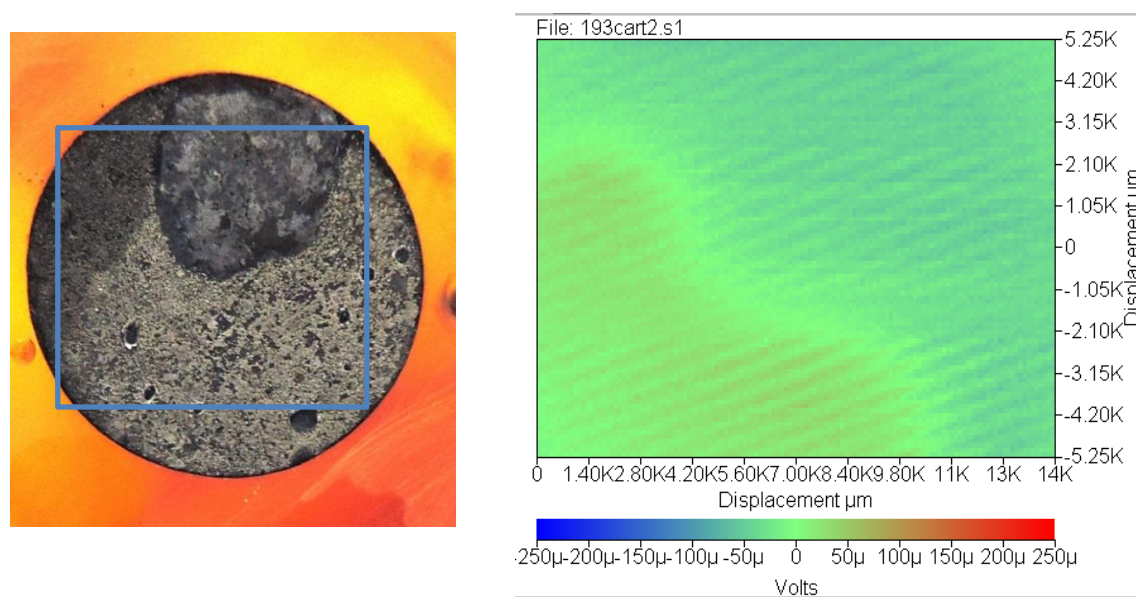


Figure III.29 : Zone analysée par SVET et cartographie de l'activité électrochimique correspondante.

Il apparaît que les zones cathodiques sont celles recouvertes de chukanovite, d'une part (zone 2), et celle recouverte de mackinawite (zone 1 en périphérie de la zone 2), d'autre part. Le reste de l'électrode est principalement anodique. Cette partie de la zone 1 est celle où la strate interne est constituée de magnétite. On remarque donc que le caractère anodique ou cathodique de ces zones dépend de la nature du composé constituant la strate interne, c'est-à-dire du composé en contact avec le métal. La strate externe, constituée de sidérite, ne semble pas avoir d'influence sur ce phénomène de couplage galvanique.

Afin de révéler le comportement de cette électrode sous polarisation anodique, une densité de courant de $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ lui a été imposée. La figure III.30 présente les résultats obtenus.

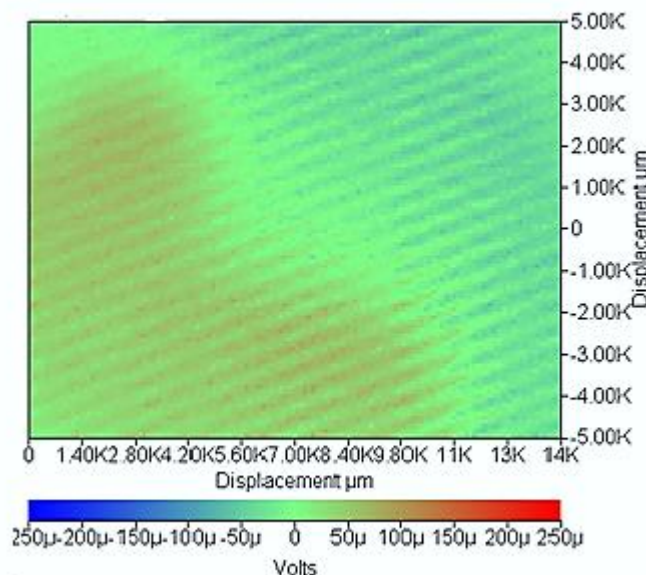


Figure III.30 : cartographie par SVET de l'électrode polarisée anodiquement à $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

On note tout d'abord que la cartographie obtenue sous polarisation anodique est similaire à celle obtenue au potentiel d'abandon. L'activité électrochimique s'est cependant accrue sur les zones anodiques. Comme attendue, la polarisation a accentué le caractère anodique de l'activité électrochimique globale. En revanche, la zone cathodique subsiste malgré la polarisation.

Par ailleurs, on observe que l'activité électrochimique est plus intense dans les régions de la zone anodique voisines de la zone cathodique. Ceci est logique car les effets du couplage galvanique entre les deux zones diminuent avec la distance.

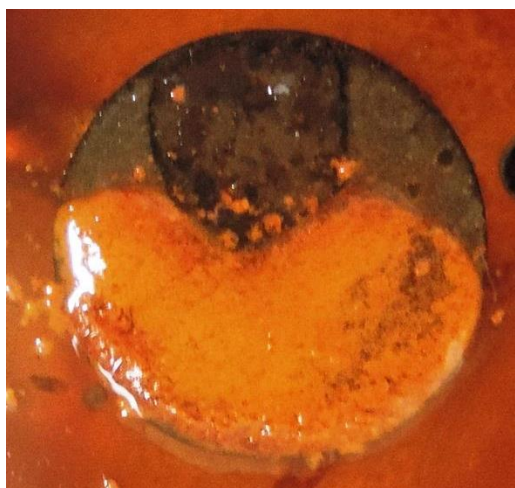


Figure III.31 : Photographie de l'électrode après l'expérience de polarisation anodique.

Enfin, la figure III.31 montre l'aspect de l'électrode à la fin de l'expérience. On note la présence de produits de corrosion orangés, c'est-à-dire d'oxyhydroxydes ferriques, sur une grande partie de la surface. Cette partie de l'électrode correspond à la zone repérée comme anodique par SVET. Une analyse par μ -spectroscopie Raman a révélé que les produits de corrosion n'ont pas été modifiés dans la partie cathodique. Autrement dit, bien que l'électrode ait été exposée à des conditions aérées durant plusieurs heures, la chukanovite et la mackinawite présentes dans la zone cathodique n'ont pas ou très peu été oxydées. Ceci confirme que la réduction de l'oxygène dans cette zone a consommé les électrons issus de l'oxydation du fer, et éventuellement des composés de Fe(II), se produisant dans les zones anodiques.

On ne peut pas également écarter l'idée que la zone anodique (composée essentiellement de magnétite) soit plus poreuse. La solution serait alors en contact avec le métal. En revanche, les produits de corrosion formés sur la partie cathodique pourrait être plus recouvrants. La réduction de l'oxygène dissous pourrait alors avoir lieu sur ces produits de corrosion. De plus, la mackinawite est connue comme étant un produit de corrosion conducteur [16]. Par contre, les propriétés électriques de la chukanovite sont méconnues.

L'analyse Raman a par ailleurs confirmé la formation d'oxyhydroxydes ferriques (goethite principalement) sur la zone anodique. La présence de produits de corrosion à base de fer(III) provient probablement de l'oxydation par l'oxygène du fer(II) produit sur les parties anodiques. Les zones cathodiques sont quant à elles le siège de la réduction de l'oxygène en OH^- , et très peu ou pas de fer(II) n'est produit, d'où leur stabilité en milieu aéré.

Synthèse du chapitre III

Nous avons tout d'abord observé qu'une couche d'argilite compactée (~5 mm d'épaisseur) sur l'électrode permettait d'obtenir une interface métal/milieu pratiquement désaérée. La couche d'argilite entrave le transport de matière, et notamment celui de l'oxygène dissous, favorisant le confinement du milieu interfacial. Le caractère désaéré de l'interface est traduit par les faibles valeurs de potentiels que prend l'électrode et par l'accumulation de produits de corrosion à base de Fe(II), qui sont réactifs vis à vis de l'oxygène (rouille verte carbonatée, mackinawite, chukanovite, sidérite...).

La polarisation anodique galvanostatique, où le courant est imposé et le potentiel libre de varier, semble être une technique adaptée à la synthèse de couches de produits de corrosion relativement épaisses sur des temps relativement courts.

Différents paramètres influent sur la nature des phases constitutives des couches obtenues par polarisation anodique :

- La densité de courant imposée :
- Une densité de courant très élevée entraîne la formation de la magnétite.

- Une densité de courant élevée semble défavoriser la mackinawite.
- Une densité de courant faible favorise la formation de la chukanovite.
- La concentration en carbonate de la solution :
- Une concentration importante favorise la formation de la sidérite.
- Le temps de polarisation :
- Un temps de polarisation important semble favoriser la formation de la sidérite
- La couche d'argilite à la surface de l'électrode :
- Le confinement de l'interface qu'elle provoque semble favoriser la formation de sidérite.

Les résultats relatifs à la formation des phases carbonatées et de la magnétite sont cohérents avec les travaux antérieurs, et notamment avec l'analyse effectuée précédemment [4] du rôle des rapports des concentrations interfaciales $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]/[\text{Fe}^{2+}]$. Par exemple, une densité de courant anodique élevée favorise la sidérite par rapport à la chukanovite car elle contribue à diminuer le rapport $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$. Or la chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ est caractérisée par un rapport OH/Fe de 1 et la sidérite FeCO_3 par un rapport OH/Fe nul. Le confinement de l'interface par la couche d'argilite amplifie cet effet en s'opposant au transport vers l'extérieur des ions Fe^{2+} produits par la dissolution du métal. De la même façon, une augmentation de la concentration en carbonates favorise la sidérite car elle augmente le rapport $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]/[\text{Fe}^{2+}]$. La sidérite est en effet caractérisée par un rapport CO_3/Fe de 1 et la chukanovite par un rapport CO_3/Fe plus faible ($=1/2$).

La formation de sulfures de fer (mackinawite et greigite) dans la quasi-totalité des cas est à souligner. Ces composés sont essentiellement obtenus dans les premiers temps de la polarisation, à partir d'une source de sulfures qui semble donc s'épuiser rapidement. La nature de cette source initiale de sulfures reste à préciser. Une première hypothèse consiste à admettre que des espèces sulfures dissoutes sont initialement présentes dans l'eau porale de l'argilite. Elles pourraient par exemple résulter d'une activité métabolique préalable des micro-organismes sulfurogènes déjà présents dans l'argilite. La deuxième hypothèse consiste à admettre que ces sulfures proviennent d'une réduction de la pyrite au contact du métal. L'absence de sulfures de fer pour les polarisations réalisées à de fortes densités de courant, c'est-à-dire à hauts potentiels dans des conditions moins réductrices, est un argument en faveur de cette seconde hypothèse.

Enfin, nous avons vu qu'une couche de produits de corrosion hétérogène pouvait jouer un rôle important sur les potentiels observés durant une polarisation anodique. Des zones cathodiques peuvent persister malgré une polarisation anodique.

Références

- [1] C.T. Lee, M.S. Odziemkowski, D.W. Shoesmith, An in situ Raman-electrochemical investigation of carbon steel corrosion in $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, Na_2SO_4 , and NaCl solutions. *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B33.
- [2] L Legrand G Sagon, S Lecomte, A Chausse, R Messina. A Raman and infrared study of a new carbonate green rust obtained by electrochemical way. *Corrosion science* 43 (2001) 1739–1749.
- [3] M.M. El-Naggar. Cyclic voltammetric studies of carbon steel in deaerated NaHCO_3 solution. *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004) 911–918.
- [4] Ph. Refait, J.A. Bourdoiseau, M. Jeannin, D.D. Nguyen, A. Romaine, R. Sabot. Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions. *Electrochimica Acta* 79 (2012) 210– 217.
- [5] M. Reffass, R. Sabot, C. Savall, M. Jeannin, J. Creus, Ph. Refait. Localised corrosion of carbon steel in $\text{NaHCO}_3/\text{NaCl}$ electrolytes: role of Fe(II) -containing compounds. *Corrosion Science* 48 (2006, 709–726.
- [6] T. Nishimura, J. Dong, Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media. *Journal of Power and Energy Systems* 3 (2009) 23.
- [7] M. Jeannin, D. Calonnec, R. Sabot, Ph. Refait. Role of a clay sediment deposit on the passivity of carbon steel in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ solutions. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1466–1475.
- [8] Junhua Dong, Toshiyasu Nishimura and Toshiaki Kodama (2002). Corrosion Behavior of Carbon Steel in Bicarbonate (HCO_3) Solutions. *MRS Proceedings*, 713, JJ11.8 doi:10.1557/PROC-713-JJ11.8
- [7] Gabrielli C. et Takenouti H., « Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - techniques stationnaires », Techniques de l'ingénieur, réf. COR810, (2010).
- [9] S. Necib Ammour. Note technique Expérimentation MCO, Essai « Etat de corrosion/gravimétrie » installation et premiers résultats, (2013).
- [10] C. Rémazeilles, Ph. Refait, Formation, fast oxidation and thermodynamic data of Fe(II) hydroxychlorides. *Corrosion Science* 50 (2008) 856-864.
- [11] C. Rémazeilles , D. Neff , F. Kergourlay, E. Foy, E. Conforto, E. Guilminot, S. Reguer , Ph. Refait , Ph. Dillmann. Mechanism of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater. *Corrosion Science* 51 (2009) 2932–2941.
- [12] Gaucher. E, C. Robelin, J. M. Matray, G. Negrel, Y. Gros, J. F. Heitz, A. Vinsot, H. Rebours, A. Cassabagnere, and A. Bouchet, ANDRA underground research laboratory: Interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovo-Oxfordian Formation by investigative drilling. *Physics and Chemistry of the Earth* 29 (2004) 55-77.
- [13] B. Yven, S. Sammartino, Y. Geraud, F. Homand and F Villieras. Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne region (eastern Paris Basin). *Mém. Soc. géol. France*, 178 (2007) 73-90.

[14] G.H. Kelsall, R.A. Williams. Electrochemical behavior of ferrosilicides in neutral and alkaline aqueous electrolytes. 1 Thermodynamics of Fe-Si H₂O systems at 298K. *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 931–940.

[15] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, R.L. Nuttall. The NBS Tables of Chemical of Chemical Thermodynamic Properties: Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic in Si units. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11 (Suppl. 2) (1982).

[16] L. Meng, Y.H. Liu, L. Tian. Structural, optical and electrical properties of polycrystalline pyrite (FeS₂) films obtained by thermal sulfuration of iron films. *Journal of Crystal Growth* 253 (2003) 530–538.

Chapitre IV : Polarisation d'électrodes d'acier recouvertes d'argilite de Bure dans des solutions carbonatées à 80°C

De façon à se rapprocher des conditions de stockage, les expériences ont ensuite été réalisées à 80°C à l'aide d'une cellule à double paroi et d'un cryothermostat. La température peut notamment affecter le potentiel durant la polarisation mais également la stabilité des produits de corrosion. En se basant sur les travaux réalisés à 25°C, des polarisations ont été réalisées à différentes concentrations en carbonates et à différentes densités de courant.

Dans le cadre de mon travail de thèse, j'ai également été amené à analyser des échantillons issus des essais MCO, échantillons s'étant corrodés en conditions de stockage (cf. chapitre I, section I.2). Afin de comparer les couches de produits de corrosion formées par polarisation anodique à celles observées en condition réelles, des références aux résultats de l'analyse de ces échantillons seront également effectuées.

IV.1. Effet de la température sur le potentiel durant la polarisation galvanostatique

Les polarisations ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'à 25°C, c'est-à-dire dans des solutions de NaHCO_3 et NaCl de différentes concentrations. Les électrodes ont été placées sous une couche d'argilite compactée.

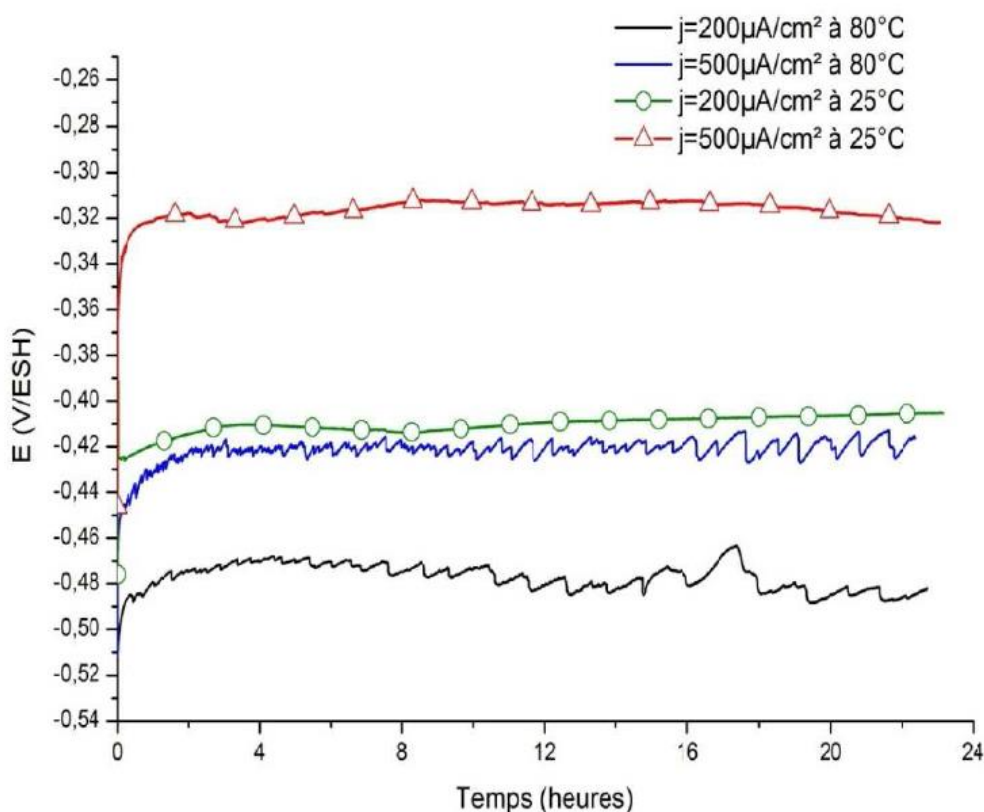


Figure IV.1 : Courbes chronopotentiométriques obtenues dans des solutions de 0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl à 25°C ou 80°C sous une couche d'argilite compactée.

Sur la figure IV.1 sont comparées les courbes chronoampérométriques obtenues à 80°C et 25°C. On peut remarquer que le potentiel est plus bas à 80°C qu'à 25°C. Par exemple, pour une densité de courant de 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, on note une différence de potentiel d'environ 100 mV entre les deux courbes.

IV.2. Caractérisation des couches modèles obtenues par polarisation anodique

Rappelons que notre objectif est de synthétiser des couches de produits de corrosion représentatives des conditions réelles de stockage mais en un temps beaucoup plus court que celui requis par le processus naturel.

IV.2.1. Polarisation anodique de 3 jours à 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S1 (0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl) à 80°C.

Pour rappel, dans des conditions équivalentes à 25 °C, le principal produit de corrosion observé est la magnétite Fe_3O_4 . Les potentiels mesurés durant la polarisation (figure. IV.2.) sont relativement proches pour les trois expériences réalisées dans des conditions analogues.

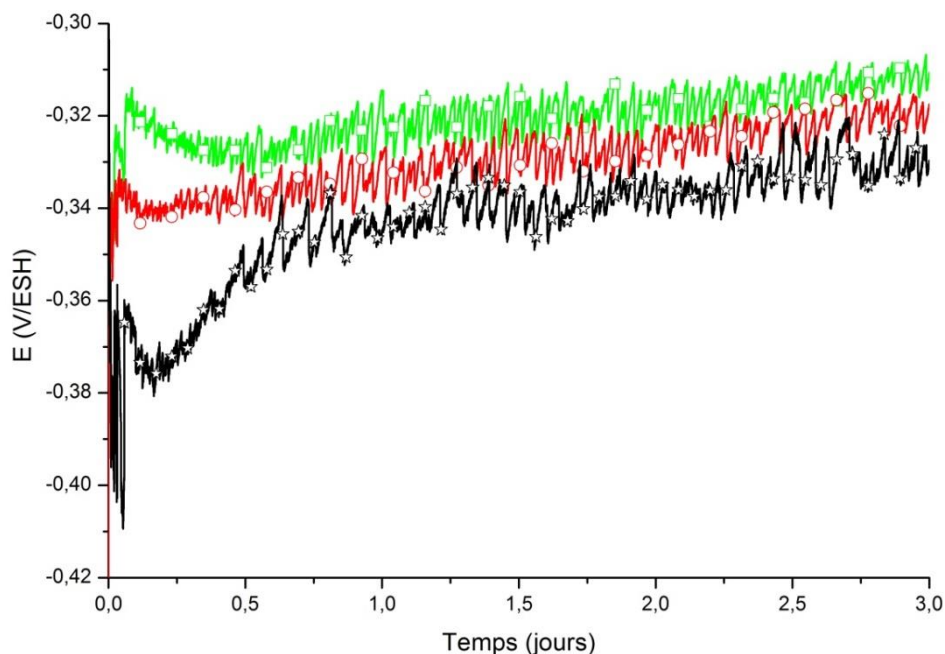


Figure IV.2 : Courbes chronopotentiométriques obtenues dans des solutions de 0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl à 80°C sous une couche d'argilite compactée avec $j = 500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La figure IV.3 montre la surface de l'électrode à l'issue de l'une des expériences et un spectre Raman typique des produits formés. Sur la photographie on peut voir qu'une partie de la couche d'argilite adhère au substrat. En effet le spectre Raman présente les pics caractéristiques de la sidérite à 283 cm^{-1} et 1087 cm^{-1} , qui sont accompagnés d'un signal de fluorescence Raman, or cette fluorescence Raman s'apparente à celle observée lors de l'analyse de l'argilite.

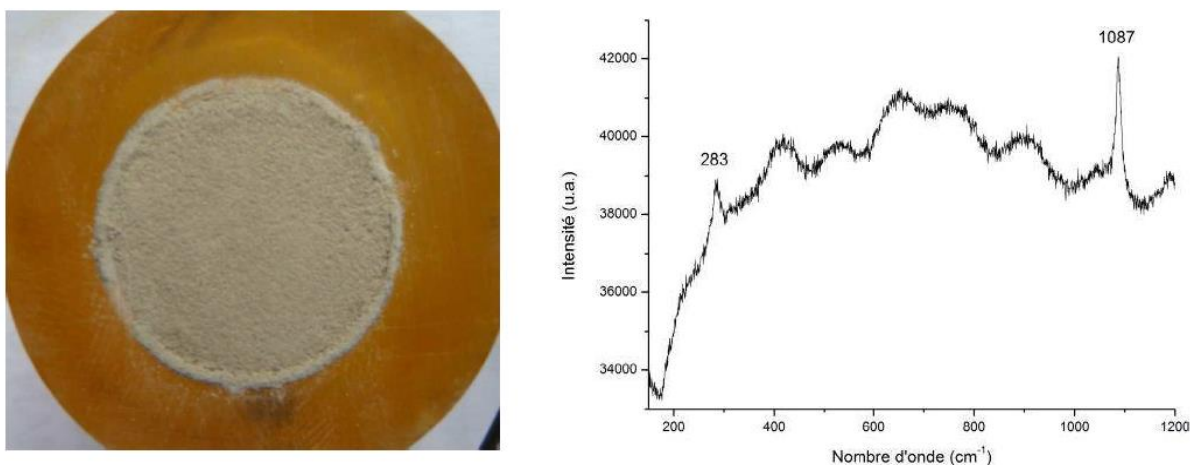


Figure IV.3 : Image de la surface de l'électrode après la polarisation et spectre Raman typique

La figure IV.4 montre la surface d'une des 3 électrodes après un grattage superficiel. Une strate interne plus sombre est ainsi révélée.

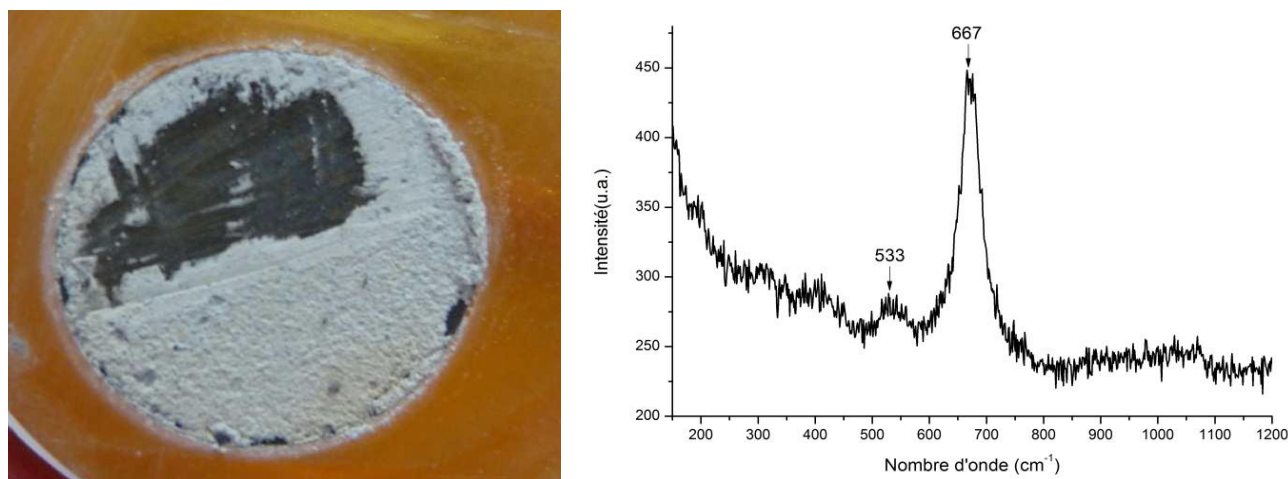


Figure IV.4. Photographie de l'électrode avec une zone où la première couche de produits de corrosion a été grattée et exemple d'un spectre issu de cette zone.

L'analyse Raman montre que cette strate interne de couleur noire est constituée principalement de magnétite et de maghémite. D'autres produits de corrosion ont également été identifiés mais de façon ponctuelle, comme la rouille verte carbonatée.

Une observation en coupe transverse de cette couche a été effectuée pour confirmer ces analyses et déterminer l'épaisseur des deux strates.

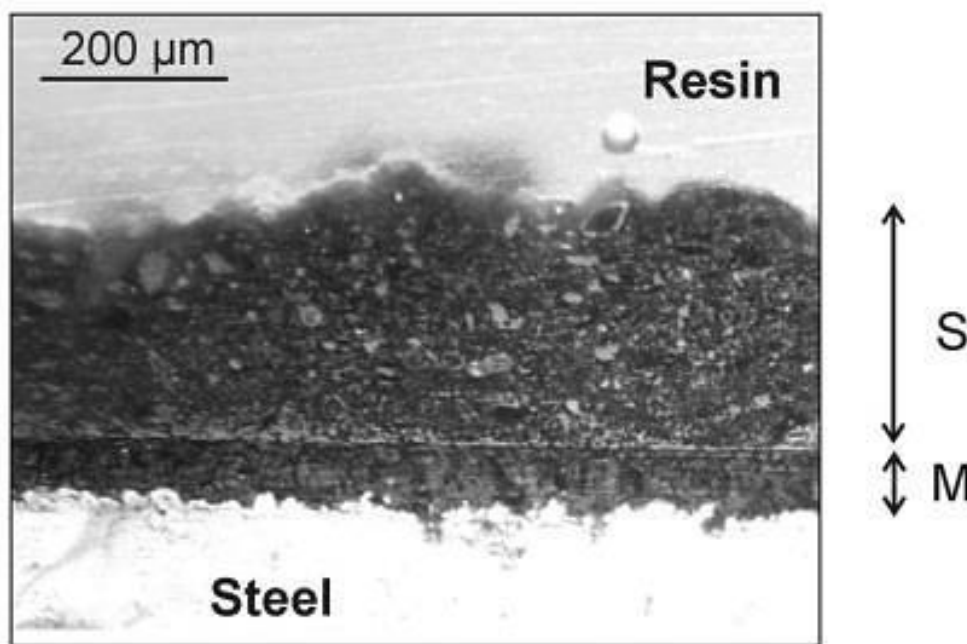


Figure IV.5 : Vue au microscope optique d'une coupe de la couche de produits de corrosion

L'observation au microscope optique de cette coupe transverse, présentée sur la figure IV.5, met clairement en évidence les deux strates. Une analyse Raman a permis de confirmer la nature des produits de corrosion constituant chacune des strates. La strate interne, côté métal, est constituée principalement de magnétite et de maghémite. Son épaisseur varie entre 28 et 100 μm du centre de l'électrode vers sa périphérie. Cette particularité traduit probablement des effets de bord. Par ailleurs, la surface du métal reste relativement lisse et aucun phénomène de corrosion localisée n'est donc observé. La strate externe constituée de sidérite possède une épaisseur comprise entre 200 et 450 μm , de la périphérie vers le centre de l'électrode. La couche de sidérite est donc plus épaisse là où la couche de magnétite est plus fine. Par ailleurs, l'interface argilite/sidérite n'est pas clairement définie, les deux phases étant intimement mélangées dans une zone intermédiaire. Notons que cette zone, où la sidérite et l'argilite coexistent, évoque le « milieu transformé » souvent observé sur les analogues archéologiques et qui constitue un domaine de transition entre la couche dense de produits de corrosion et le sol où a séjourné l'objet [1-2].

Enfin, il est important de noter qu'une nette différence apparaît entre l'épaisseur de la couche mesurée et l'épaisseur de la couche théorique. En effet, si l'on considère que le fer dissous a entièrement servi à former de la sidérite en une couche compacte et en utilisant la loi de Faraday, on peut calculer la quantité de sidérite formée par cm^2 d'électrode en fonction de la densité de courant appliquée pendant un temps donné :

$$m = \frac{M}{z F} i \Delta t$$

On peut en déduire l'épaisseur de la couche de sidérite théoriquement électrodéposée :

$$e = \frac{m}{\rho S} \quad \text{soit} \quad e = \frac{M}{z F \rho S} i \Delta t$$

Avec

m : masse de sidérite formée par cm^2 ,

M : masse molaire de la sidérite ($115,84 \text{ g.mol}^{-1}$),

z : nombre d'électrons échangés dans la réaction $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$,

F : Constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}),

ρ : masse volumique de la sidérite ($3,7 \text{ g.cm}^{-3}$)

S : surface unité (1 cm^2)

i : densité de courant imposée ($500.10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$) et

Δt : la durée de polarisation (3 jours soit $2,592 \cdot 10^5 \text{ s}$),

On obtient :

$$e = \frac{115,84}{2 \times 96485 \times 3,7 \times 1} 500.10^{-6} \times 2,592.10^5 = 0,021 \text{ cm soit } e = 210 \text{ }\mu\text{m}$$

D'après ces calculs théoriques cette couche de sidérite compacte, non poreuse, formée par la totalité des ions Fe^{2+} résultant de la dissolution de l'acier sous l'effet de la polarisation anodique ne serait que d'une épaisseur de $210 \text{ }\mu\text{m}$. La différence entre cette valeur théorique et la valeur observée ($200 - 450 \text{ }\mu\text{m}$) appelle différentes remarques :

- La couche n'est pas formée uniquement de sidérite. Cependant, la magnétite et la maghémite ont des densités plus grandes que la sidérite, ce qui implique que la couche devrait être encore plus fine.
- L'épaisseur de la couche n'est pas constante. Cependant, si elle avoisine la valeur théorique à la périphérie de l'électrode, elle en vaut plus du double au centre.

- La porosité de la couche est probablement importante, du fait du courant relativement fort imposé pour former cette couche. D'ailleurs, nous avons vu dans le chapitre I (fig. I.8) que l'augmentation de la vitesse de corrosion augmentait également la porosité de la couche de sidérite formée.
- L'incorporation d'argilite dans la couche de sidérite augmente nécessairement son épaisseur.

La comparaison avec les résultats des essais MCO montre que les couches formées par polarisation anodique sont qualitativement comparables à celles formées en conditions réelles. En effet, la plupart des échantillons issus des essais MCO étaient recouverts d'une couche de magnétite surmontée d'une couche de sidérite. D'autre part, la rouille verte a également été observée sur certains échantillons (Echantillon EST 45213 canne 6 phase liquide par exemple) [3]. Sa présence a été associée à une vitesse de corrosion plus importante que la moyenne.

Cependant, l'application d'une densité de courant élevée entraîne probablement une porosité importante, en tout cas plus importante que celle des couches résultant du processus de corrosion naturel. C'est pourquoi des expériences ont été réalisées avec des densités de courant plus faibles.

IV.2.2. Polarisation anodique à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sous argilite dans la solution S1 (0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl) à 80°C

IV.2.2.a Polarisation pendant une semaine

Trois expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment mais avec une densité de courant 10 fois plus faible (50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ contre 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Les courbes chronopotentiométriques correspondantes sont présentées sur la figure IV.6.

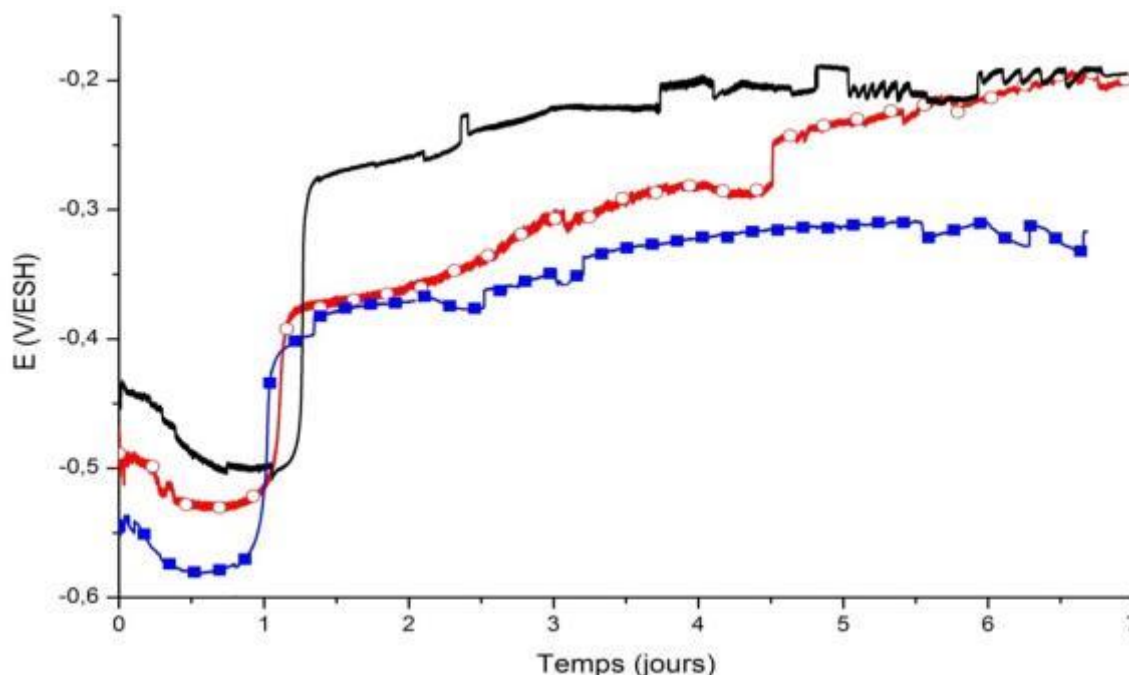


Figure IV.6: Courbes chronopotentiométriques obtenues lors de la polarisation à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ d'électrodes d'acier placées dans des solutions de $0,1 \text{ M NaHCO}_3$ et $0,05 \text{ M NaCl}$ à 25°C ou 80°C sous une couche d'argilite compactée.

Les trois courbes ont la même allure et se caractérisent par une montée assez brusque du potentiel au bout d'une journée de polarisation. Le potentiel initial est différent dans chaque cas, ce qui pourrait être lié à la couche d'argilite compactée. Cette couche n'est en effet jamais rigoureusement la même en raison de l'hétérogénéité de l'argilite et de l'opération de compactage qui est réalisée manuellement.

Cependant, les trois électrodes étaient relativement similaires à l'issue des expériences, comme l'illustrent les photos de la figure IV.7. En particulier, toutes se caractérisaient par une zone présentant une quantité de produits de corrosion plus importante. Sur les photographies, les couleurs des produits de corrosion semblent être légèrement différentes mais cela provient de différences dans l'éclairage et dans l'hydratation de la couche de produits de corrosion.



Figure IV.7 : Photographies de la surface des électrodes après polarisation d'une semaine à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Les spectres Raman obtenus lors de l'analyse des couches de produits de corrosion sont présentés sur la figure IV.8. Les spectres caractéristiques de la strate externe sont tous similaires et correspondent à des spectres de sidérite accompagnés de fluorescence Raman. Dans tous les cas, la strate externe est donc constituée de sidérite intimement liée à l'argilite.

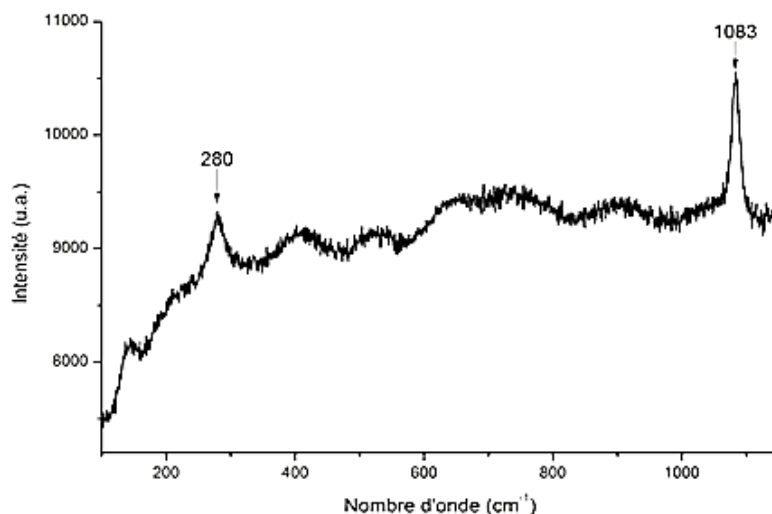


Figure IV.8 : Exemple typique des spectres Raman observés lors de l'analyse de la partie externe des couches de produits de corrosion formées sur les électrodes après 7 jours de polarisation à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La strate interne de la couche de produits de corrosion est de nature différente. Les observations visuelles permettent de s'en rendre compte (figure IV.9).



Figure IV.9 : Photographie de la surface d'une des électrodes après grattage partielle de la strate externe de la couche de produits de corrosion.

Cette photographie montre la strate interne de l'électrode ayant atteint le potentiel le plus élevé lors de la polarisation (courbe noire de la figure. IV.6). Cette strate est principalement constituée de maghémite et de magnétite (spectres non présentés). Sur l'électrode caractérisée par le plus bas potentiel atteint (courbe bleue), la strate interne est constituée de mackinawite FeS et de magnétite (spectres non présentés). Sur la troisième

électrode (courbe rouge), la strate interne est constituée de rouille verte et de magnétite (spectres non présentés). Si la magnétite est systématiquement présente, la composition de la strate interne est donc différente d'un échantillon à l'autre. En fait, on note que plus le potentiel est élevé plus la proportion en Fe(III) du composé accompagnant la magnétite est importante.

Enfin, la figure IV.10 montre la surface des électrodes après le retrait complet des couches de produits de corrosion. On observe dans chaque cas des phénomènes de corrosion localisée assez prononcés. Les zones concernées sont celles qui étaient recouvertes d'une quantité plus importante de produits de corrosion. Ce manuscrit présente trois cas mais cette polarisation a été répétée 5 fois et à chaque fois le même phénomène a été observé.

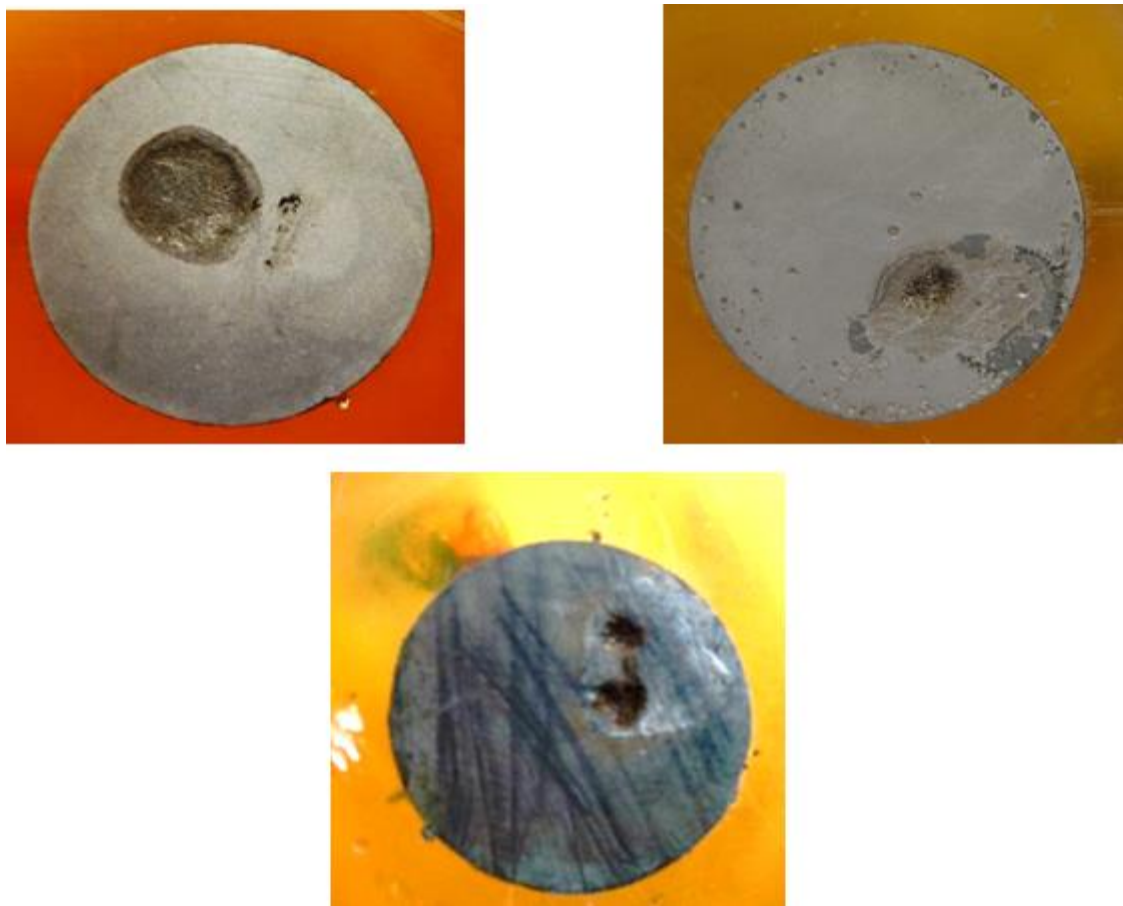


Figure IV.10: Surface des trois électrodes polarisées une semaine à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ après desquamation.

La présence d'une couche de corrosion plus importante sur les zones présentant une corrosion localisée indique que le courant a principalement circulée au travers de cette zone. Ceci suggère que le reste de la surface des électrodes s'est passivé ou au moins recouvert d'une couche protectrice entravant le passage du courant.

Il est également intéressant de noter que le potentiel le plus élevé atteint en fin de polarisation correspond à l'électrode possédant la surface de corrosion localisée la plus faible, ou autrement dit, la surface « passivée » la plus grande.

IV.2.2.b Polarisation pendant 18 heures

Des expériences d'une durée de 18 heures ont été effectuées de façon à identifier les produits de corrosion déjà présents à la surface de l'électrode avant la brusque augmentation de potentiel systématiquement observée au premier jour de polarisation.

La strate externe de la couche de rouille est très fine à ce stade du processus. Elle s'est avérée être principalement constituée de sidérite (Figure IV.11 – spectre 1). On peut noter qu'à 25°C dans les mêmes conditions la rouille verte avait été observée. La strate la plus interne est par contre constituée de mackinawite (principalement), de magnétite et de greigite (très minoritaire), comme le montrent les spectres 2 et 3. Les deux composés majoritaires, mackinawite et magnétite, sont susceptibles de former une couche relativement adhérente et compacte qui s'oppose ainsi à la dissolution du substrat. La formation de la mackinawite et de la greigite confirme par ailleurs la présence de sulfures au sein de la couche d'argilite broyée déposée sur les électrodes.

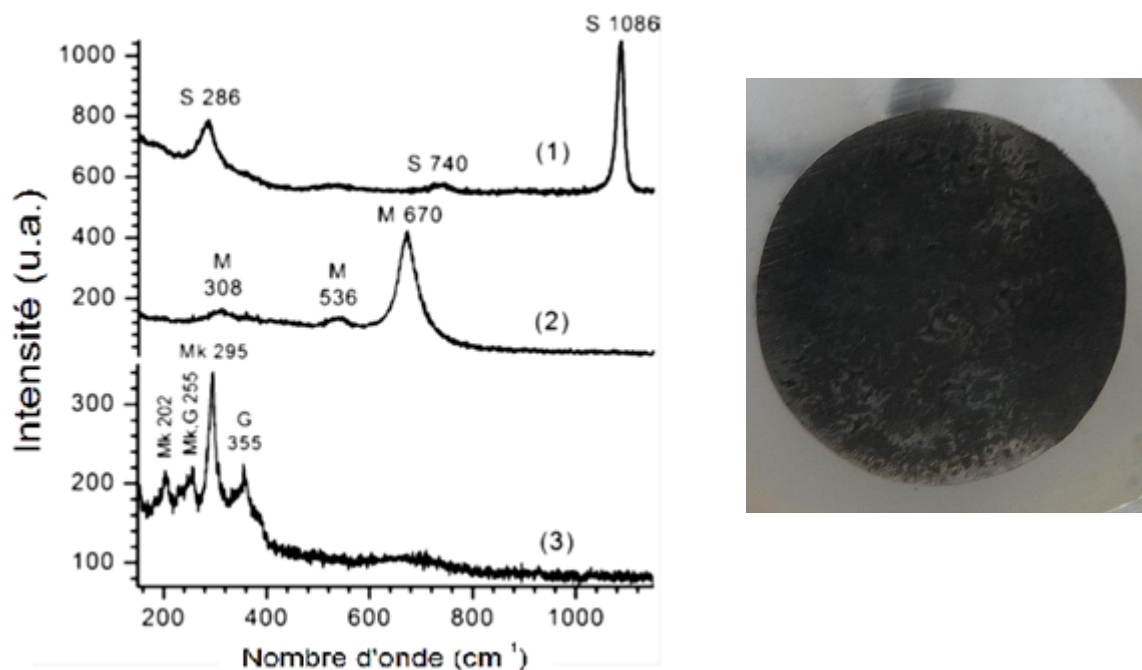


Figure IV.11: Image de la surface de l'électrode après la polarisation et spectres Raman typiques de la couche externe (1) et de la couche interne des produits de corrosion (2) et (3) (Mk : mackinawite, G : greigite, M : magnétite, et S : sidérite)

On note que l'augmentation de la durée de polarisation n'entraîne pas la formation de sulfures de fer en quantité proportionnelle. En revanche, la quantité de sidérite et de magnétite augmente avec la durée de polarisation.

Les analyses des échantillons MCO ont révélées que des sulfures de fer étaient présents ponctuellement sur la surface. Cependant, les échantillons MCO, au contraire de nos électrodes, ne sont pas en contact direct avec l'argilite mais en contact de l'eau porale du site de Bure. Pour ces échantillons, de par les analyses bactériologiques effectuées et la géométrie du système [3], il est plus vraisemblable que ces sulfures soient issus de l'activité sulfurogène de micro-organismes.

On peut enfin relier le phénomène de corrosion localisée observé ici après 7 jours de polarisation aux expériences réalisées par SVET (paragraphe III.5.3.). En effet, on a vu que lors de la polarisation anodique d'une électrode recouverte de produits de corrosion différents, l'activité électrochimique était hétérogène. A 25°C, les zones constituées de mackinawite était majoritairement cathodiques alors que les zones recouvertes de magnétite étaient principalement anodiques. On peut penser qu'un phénomène similaire s'est produit à 80°C. Les zones recouvertes de magnétite seraient alors devenues anodiques, les zones recouvertes de mackinawite cathodiques, entraînant une dissolution hétérogène de l'électrode.

IV.2.3. Polarisation en présence de Na_2S

La formation de mackinawite lors des expériences précédentes, qui confirme la présence d'espèces sulfures au sein de l'argilite, nous a incités à nous interroger sur le rôle que pouvaient avoir ces espèces lors la polarisation. Nous avons ainsi, lors de l'expérience décrite ci-après, incorporé des cristaux de Na_2S à la couche d'argilite broyée. La solution utilisée était la solution S2 (0,01 M NaHCO_3 et 0,01 M NaCl). Dissoute dans l'électrolyte, la quantité de Na_2S introduite correspondrait à une concentration de 0,001 M. L'argilite possédant un pouvoir confinant important, il est fort probable qu'au début de la polarisation la concentration en sulfures au voisinage de la surface de l'électrode ait été beaucoup plus importante que cela.

La figure IV.12 présente l'évolution du potentiel durant une expérience de polarisation anodique d'une semaine à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Le potentiel de l'électrode varie autour de -0,4 V/ESH durant la première demi-journée de polarisation puis augmente progressivement jusqu'à devenir stable au bout de deux jours. Bien que moins brutale, cette augmentation de potentiel n'est pas sans rappeler les courbes de la figure IV.6, relatives aux électrodes pour lesquelles une corrosion localisée a été observée.

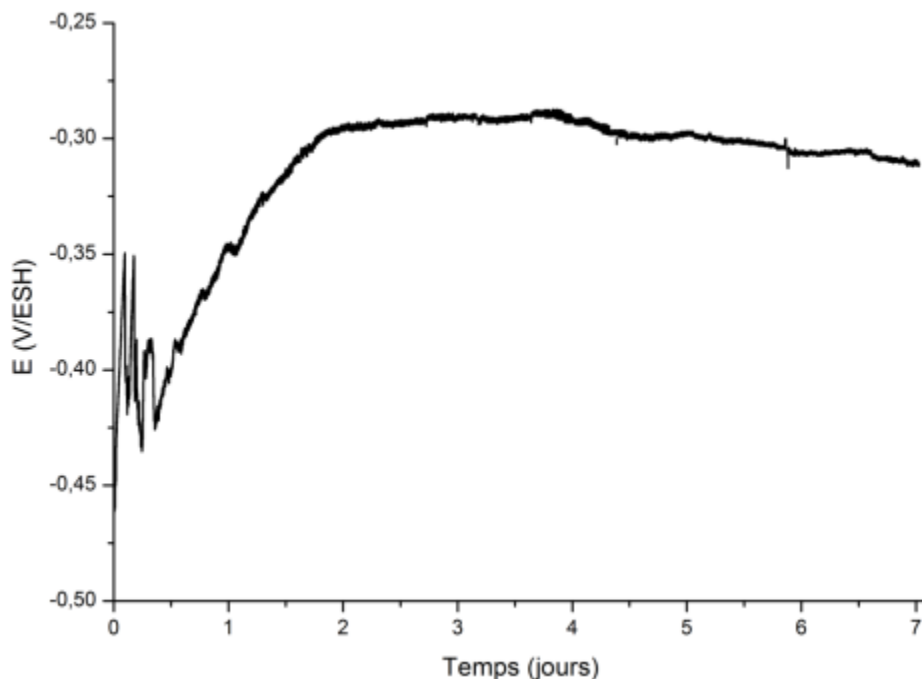


Figure IV.12: Courbe chronopotentiométrique obtenue lors de la polarisation à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ d'une électrode d'acier placée dans la solution S2 à 80°C sous une couche d'argilite compactée incorporant des cristaux de Na_2S (pour une concentration équivalente de $0,001 \text{ M}$).

La figure IV.13 présente une photographie de la surface de l'électrode à l'issue de l'expérience. Cette surface est recouverte d'une couche hétérogène qui révèle une zone où la corrosion est plus marquée.

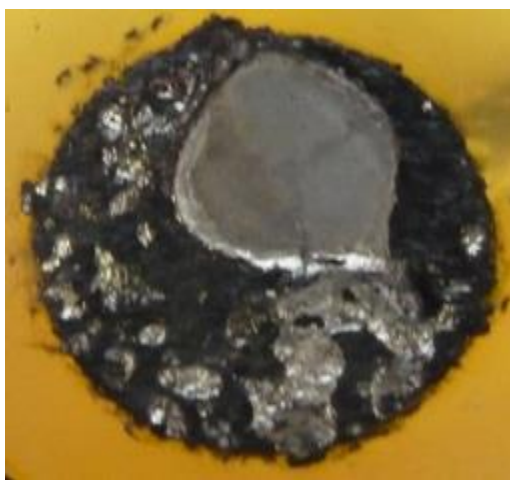


Figure IV.13 : Photographie de la surface de l'électrode à l'issue de l'expérience.

L'analyse Raman (fig. IV. 14) montre que l'électrode est principalement recouverte de sulfures de fer variés.

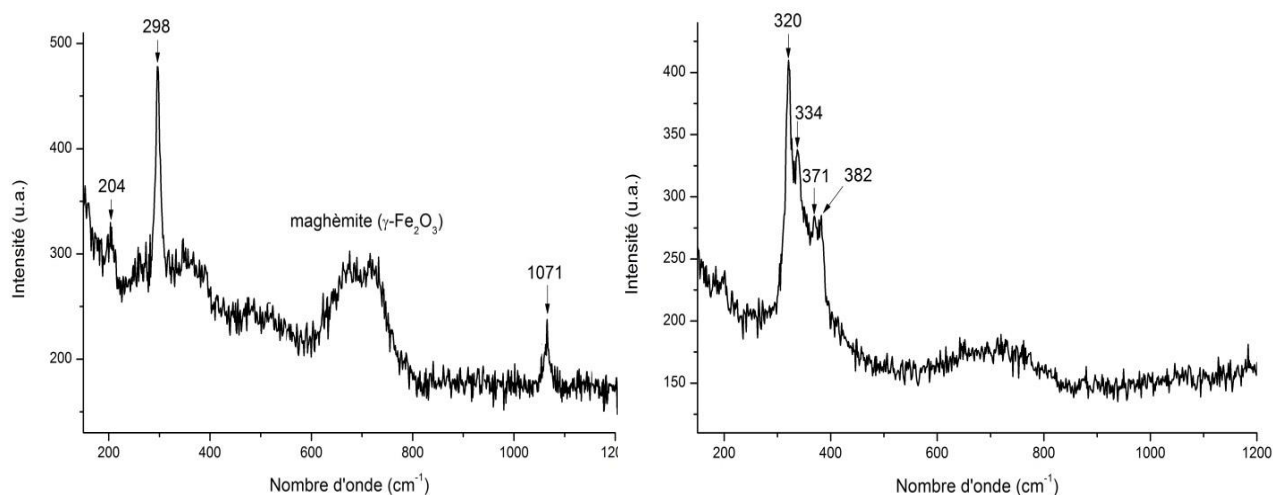


Figure IV.14 : Exemple de spectres Raman observés sur l'électrode à l'issue de la polarisation

Le spectre de droite de la figure IV.14 a été obtenu lors de l'analyse de la partie externe de la couche de produits de corrosion. Les bandes à 320 cm⁻¹ et 382 cm⁻¹ correspondent à la marcassite FeS₂ alors que les pics à 334 et 371 cm⁻¹ pourraient indiquer la présence de pyrite. Des spectres (non présentés) de greigite et de mackinawite partiellement oxydée ont également été obtenus lors de l'analyse de la strate externe. Sur le spectre de gauche, analyse effectuée à l'interface avec le métal, on retrouve les pics caractéristiques de la mackinawite (204 et 298 cm⁻¹) mais également ceux de la chukanovite (1071 cm⁻¹) et ceux de la maghémite. La maghémite peut résulter de l'oxydation des sulfures de fer à l'air (durant l'analyse) ou en solution [4]. La chukanovite semble être favorisée par la présence de sulfates [5], qui pourraient résulter ici de l'oxydation des sulfures.

On notera au passage que le degré d'oxydation du fer et du soufre augmente du métal jusqu'à la solution.

En corrélant les résultats de cette expérience aux précédents (paragraphe IV.2.2 et III.5.3), il en résulte que la présence de sulfures de fer semble jouer un rôle primordial dans l'apparition de corrosion localisée. On peut émettre comme hypothèse que lorsqu'une couche de mackinawite imparfaite se forme, les zones non recouvertes, ou couvertes d'un composé différent, peuvent devenir anodiques, les zones recouvertes de mackinawite devenant cathodiques. Lors d'une expérience de polarisation anodique, la densité de courant devient plus importante sur les zones anodiques où la corrosion de l'acier se localise.

IV.2.4 Polarisation anodique à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sous argilite dans la solution S2 (0,01 M NaHCO_3 et 0,01 M NaCl) à 80°C

Ces expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions que les précédentes mais en utilisant un électrolyte (S2) dont les concentrations en carbonate et chlorure se rapprochent de celles de l'eau porale du site de Bure. La concentration en carbonate a ainsi été ramenée à 0,01 M, valeur 10 fois plus faible que celle de la solution utilisée dans les sections précédentes. La concentration en chlorures a été fixée à cette même valeur de 0,01 M, pour éviter une passivation de l'électrode par les ions carbonates [5]. Des expériences de 24 heures et une semaine ont été réalisées.

IV.2.4.a. Polarisation de 24 heures

Ces expériences courtes permettent de déterminer la nature des premiers produits se formant sur l'électrode. Comme l'illustre la figure IV.15, la couche obtenue est relativement homogène. Les analyses Raman montrent que la mackinawite FeS est le produit majoritaire. Le second produit est la sidérite, observée ponctuellement (spectres non présentés).

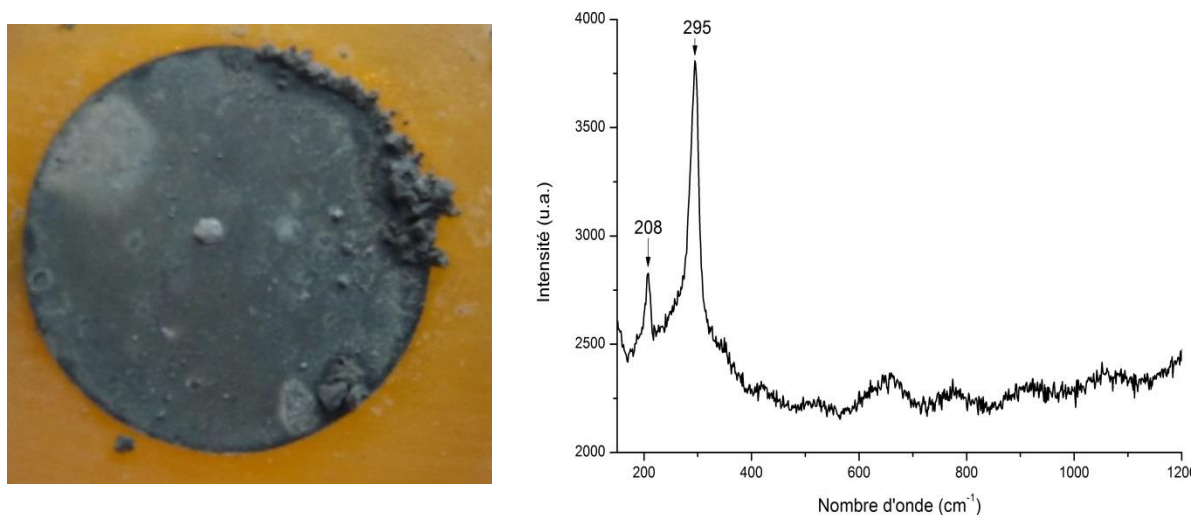


Figure IV.15 : Photographie de l'électrode après 24 heures de polarisation et exemple de spectre Raman issu de l'analyse de la surface

IV.2.4.b. Polarisation de 1 semaine

Cette expérience a été réalisée 3 fois et a conduit à deux types de faciès. La figure IV.16 illustre le premier type de faciès, observé une fois. Deux zones distinctes sont visibles. L'une est constituée de chukanovite, l'autre de sidérite. On observe ici clairement que l'argilite adhère exclusivement au substrat lorsque de la sidérite s'est formée. Ceci confirme une nouvelle fois que la sidérite est nécessaire pour que l'argilite adhère à la couche de produits de corrosion en formation à la surface de l'électrode.

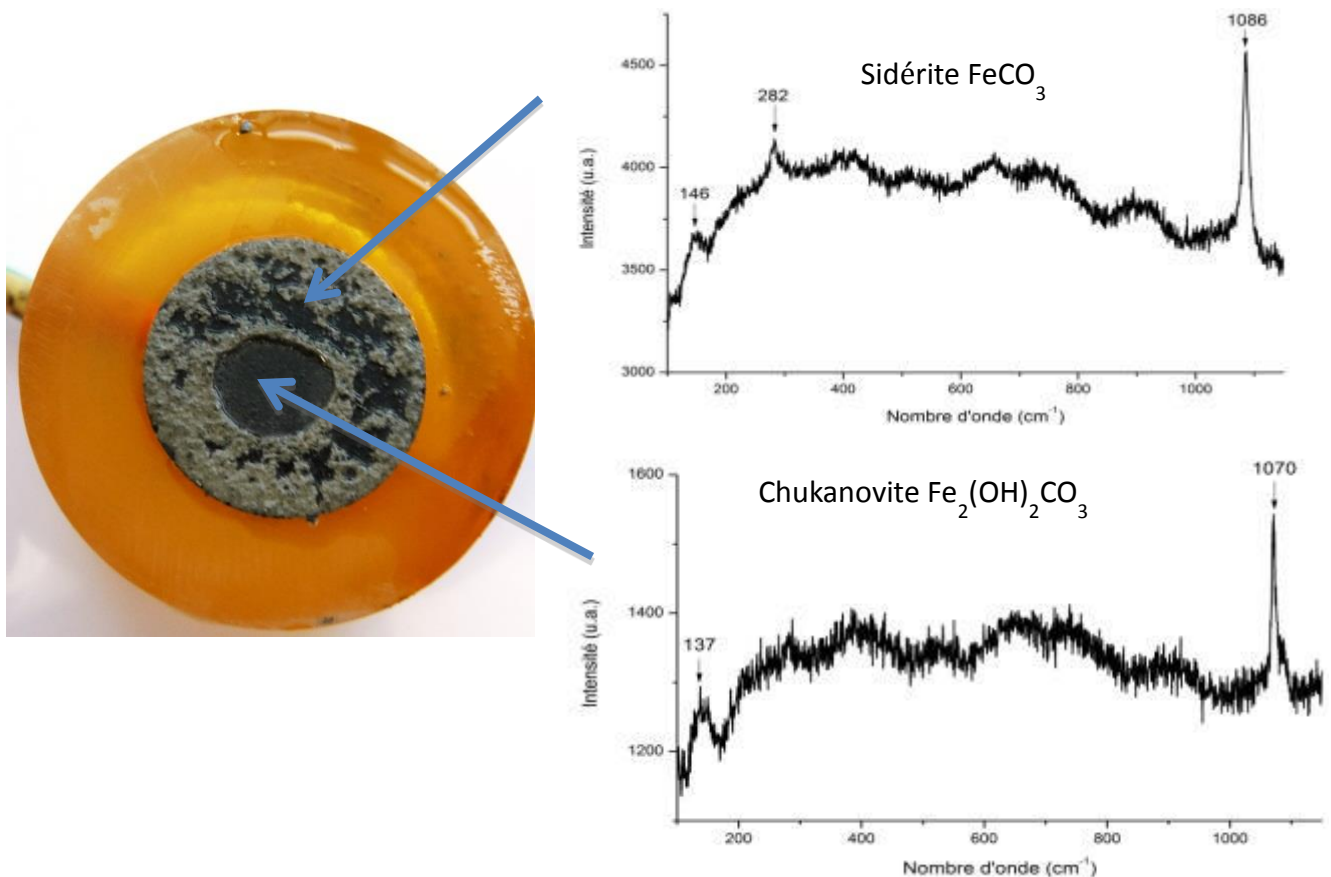


Figure IV.16 : Photographie de la surface de l'électrode à l'issue de l'expérience et spectres Raman typiques de l'analyse de cette surface : premier faciès, observé 1 fois.

En partie interne de la couche de produits de corrosion, la mackinawite et la greigite ont été identifiées en sus de la chukanovite (partie centrale de l'électrode) et de la sidérite. Néanmoins, la proportion de mackinawite est beaucoup plus faible qu'au bout d'une journée de polarisation. Les sulfures de fer, majoritaires à l'issue des premières 24 heures de polarisation, sont donc, au bout d'une semaine, largement minoritaires relativement à l'ensemble des produits de corrosion. Ceci indique qu'ils se forment au départ à partir d'une source de sulfures qui s'épuise rapidement. En effet, la magnétite et la maghémite sont les produits de corrosion analysés les plus fréquemment dans la strate interne de la couche de produits de corrosion.

Des faciès de corrosion comparables, où des zones recouvertes de chukanovite jouxtent des zones recouvertes de sidérite, ont également été observés sur les échantillons MCO. Les figures IV.17 et 18 présentent des photographies des surfaces des échantillons MCO A294 et MCO 1202 accompagnées de spectres Raman représentatifs.

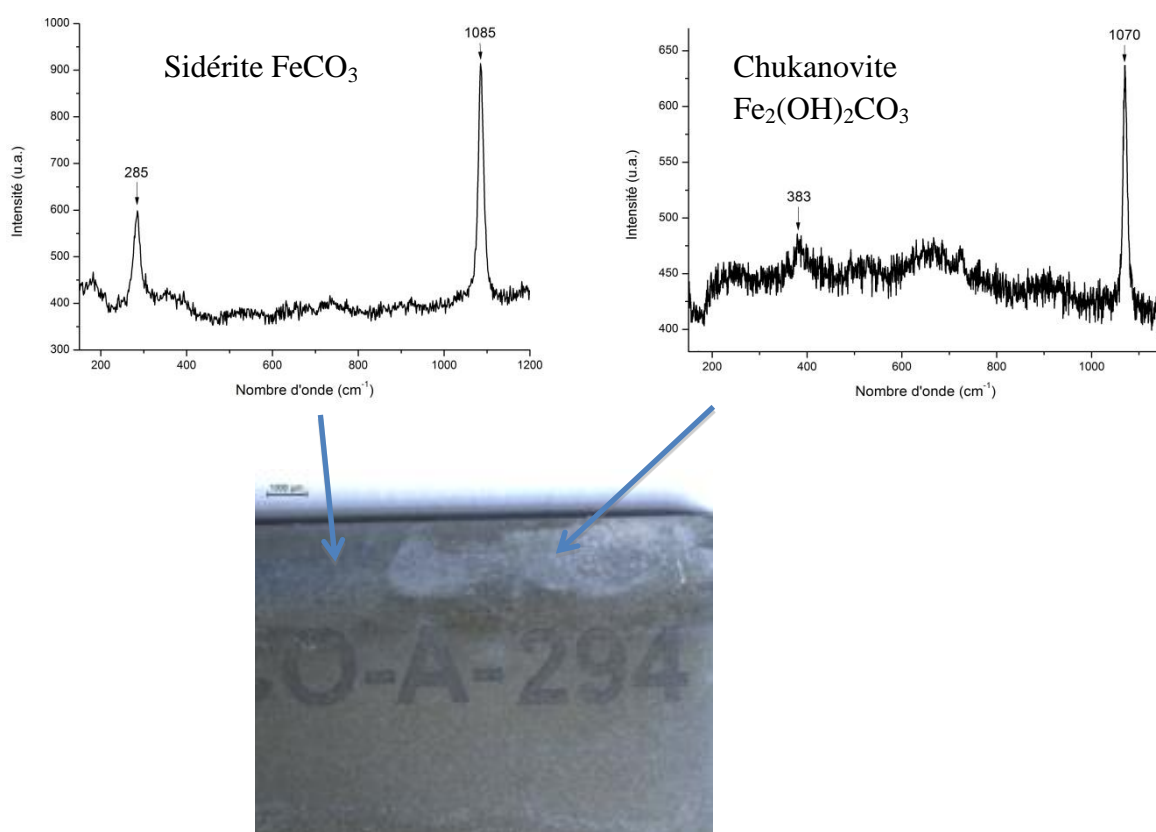


Figure IV.17 : Image par microscopie optique de la surface de l'échantillon MCO A294 et exemples de spectres Raman issus de l'analyse des différentes zones

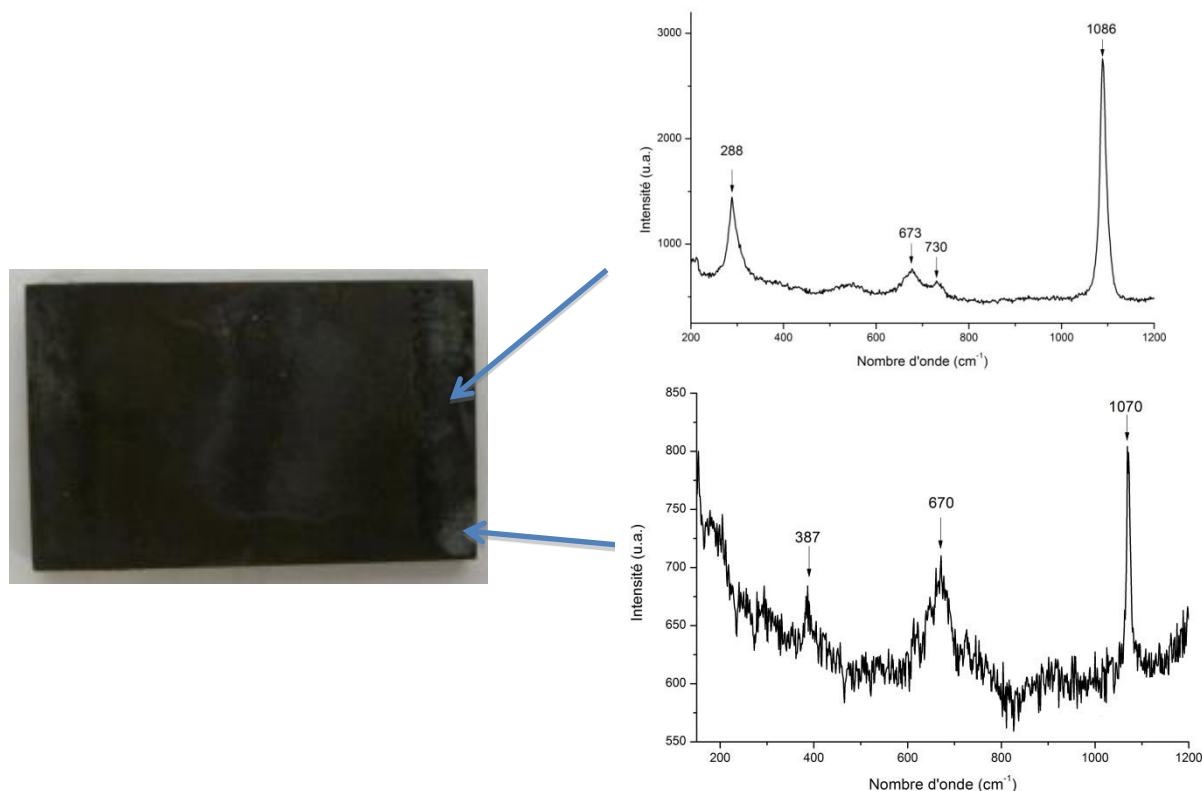


Figure IV.18 : Image par microscopie optique de la surface de l'échantillon MCO 1202 et exemples de spectres Raman issus de l'analyse des différentes zones

Que ce soit sur l'échantillon MCO A294 (fig. IV.17) ou sur l'échantillon MCO 1202 (fig. IV.18), la nature des produits de corrosion coïncide avec la morphologie du porte-échantillon. En effet, la chukanovite est observée sur les bords de l'échantillon. L'hétérogénéité de la couche de produits de corrosion pourrait donc provenir d'une hétérogénéité de la concentration en carbonates ou du pH. Dans nos expériences, une telle hétérogénéité pourrait être liée au transport de matière à travers la couche d'argilite, hétérogène par nature, la chukanovite se formant là où le transport de matière est le plus difficile. Cette hétérogénéité de la couche de produits de corrosion pourrait également être associée à la présence de zones anodiques et cathodiques. Nous avons observé précédemment (paragraphe III.5.3) que la chukanovite était présente sur la zone majoritairement cathodique.

Les études relatives à la formation de la chukanovite [5,6] ont montré le rôle majeur des rapports de concentrations $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]/[\text{Fe}^{2+}]$ [5] (ou $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ et $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]/[\text{OH}^-]$ [6], ce qui est équivalent). La sidérite est par exemple favorisée par un rapport $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ faible, la chukanovite par un rapport plus élevé, voisin de celui correspondant à sa composition (soit $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}] = 1$). En conclusion, il est très probable que ce soit une variabilité de ces rapports de concentrations qui ait conduit à une hétérogénéité de la couche de produits de corrosion.

Le second faciès (figure IV.19), observé sur les deux autres électrodes, est différent : seule la sidérite est observée en couche externe. On retrouve en strate interne la mackinawite et la greigite, accompagnées par la magnétite et la maghémite. Ce type de faciès de corrosion a été retrouvé à de nombreuses reprises sur les échantillons MCO.

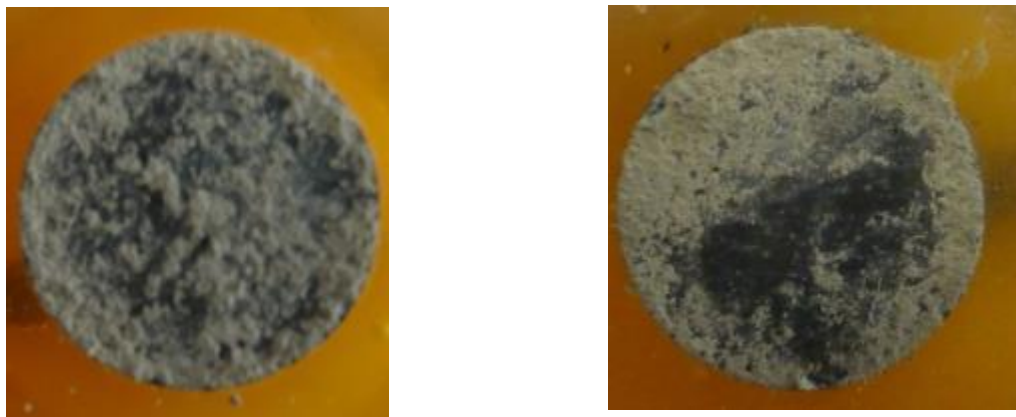


Figure IV.19 : Photographies de la surface des deux autres électrodes : faciès 2

Le tableau IV.1 présente une synthèse de l'ensemble des expériences réalisées avec les solutions S1 et S2. On note que dans les deux solutions la mackinawite ne se forme pas lorsqu'une densité de courant élevée (200 ou 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) est appliquée. Le même résultat a été observé à 25°C. L'augmentation de la densité de courant conduit à une augmentation du potentiel. Une des hypothèses émises quant à la source de sulfures qui conduit à la formation de la mackinawite suppose la réduction de la pyrite au contact du métal. Dans ce cas, une augmentation du potentiel du métal pourrait déplacer le système vers le domaine de stabilité de la pyrite, situé à des potentiels plus élevés que celui de la mackinawite (cf. chapitre I, figure I.13), rendant thermodynamiquement impossible la réduction de la pyrite.

Tableau IV.1 : Résultats de l'analyse par μ -spectroscopie Raman des couches formées dans les solutions S1 et S2. (I) et (E) : Composés respectivement présents dans les parties interne et externe. Gras : composants principaux, italiques : composés n'ayant pas été analysés systématiquement sur les trois électrodes [7].

Solution	$j / \mu\text{A cm}^{-2}$	Temps	Couche interne (I)	Couche externe (E)
S1	20	7 jours	Fe₃O₄ , FeS <i>Corrosion localisée : Fe₃O₄, FeCO₃, γ-Fe₂O₃</i>	FeCO₃ <i>Corrosion localisée: FeCO₃</i>
		18 h	FeS , Fe ₃ S ₄ , Fe ₃ O ₄	FeCO₃
	50	7 jours	Fe₃O₄ , γ -Fe ₂ O ₃ , FeS, GR(CO ₃ ²⁻) <i>Corrosion localisée : Fe₃O₄, FeCO₃</i>	FeCO₃ <i>Corrosion localisée : FeCO₃</i>
		200	Fe₃O₄ , γ -Fe ₂ O ₃	FeCO₃
	500	24 h	Fe₃O₄	FeCO₃ (*)
		3 jours	Fe₃O₄ , γ -Fe ₂ O ₃	FeCO₃
S2	20	7 jours	FeS , Fe₃O₄ , Fe ₃ S ₄	FeCO₃ , Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃
	50	24 h	FeS , Fe₃O₄	FeCO₃
		7 jours	FeS , Fe₃O₄ , γ -Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ S ₄	FeCO₃ , Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃
	200	3 jours	Fe₃O₄ , γ -Fe ₂ O ₃	FeCO₃ (*)

(*): couche fine incomplète

D'autre part, aucun phénomène de corrosion localisé n'a été observé dans la solution S2 (0,01 M NaHCO₃ + 0,01 M NaCl), quelle que soit la densité de courant imposée. Nous avons émis plus haut une hypothèse selon laquelle la couche de mackinawite imparfaite formée dans les premières heures pouvait être à l'origine de la corrosion localisée observée dans la solution 0,1 M NaHCO₃ + 0,05 M NaCl. Cette hypothèse n'explique qu'en partie le phénomène puisqu'en diminuant la concentration en carbonates, pour une même densité de courant, la corrosion est généralisée. La concentration en carbonates semble donc également jouer un rôle. En l'occurrence, les carbonates tendent à favoriser la passivation de l'acier. Une passivation imparfaite de la surface pourrait également conduire à des phénomènes de corrosion localisée. Dans ce cas, l'absence de corrosion localisée dans la solution S2 pourrait être due au fait que la concentration en carbonates est insuffisante pour permettre une passivation du métal. Notons que la présence de la couche hétérogène de mackinawite peut également jouer un rôle dans cette hypothèse. Si cette couche possède un caractère cathodique, ou anodique moins prononcée, que les zones non recouvertes, le pH interfacial pourrait être plus élevé dans les zones recouvertes de mackinawite, favorisant leur passivation. Les zones non recouvertes de mackinawite, au caractère plus anodiques,

resteraient alors actives et subiraient une corrosion localisée importante. Ainsi, le processus de corrosion localisée observée dans la solution S1 aux densités de courant modérées serait le résultat combiné de la formation initiale d'une couche de mackinawite hétérogène et d'une passivation partielle rendue possible par une concentration en carbonates suffisamment élevée.

Enfin, on peut noter que la chukanovite tend à se former plus facilement dans la solution S2, une tendance attendue puisqu'une baisse de la concentration en carbonates de l'électrolyte correspond nécessairement à une baisse du rapport de concentrations interfaciales $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]/[\text{Fe}^{2+}]$ qui favorise la chukanovite au détriment de la sidérite [5].

IV.3. Polarisation anodique de l'acier dans des solutions exemptes de carbonates

IV.3.1. Polarisation dans une solution de 1 M NaCl

Cette expérience a été réalisée, comme celle menée à 25°C et décrite au chapitre III, avec une densité de courant de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. L'électrode est recouverte d'une couche d'argilite compactée avant que la solution de 1 M NaCl ne soit introduite dans la cellule électrochimique.

Comme le montre la figure IV.20, le potentiel varie linéairement avec le temps au cours de la polarisation mais de façon modérée puisque la variation n'est que d'environ 80 mV en 7 jours. Le potentiel moyen pris par l'électrode s'établit donc à environ -0,42 ($\pm 0,04$) V/ESH. Nous pouvons nous référer au diagramme de Pourbaix de la figure I.19 (en se souvenant qu'il est tracé pour une température de 25°C). On note alors que dans une solution de pH = 7 et d'activité en $\text{Cl}^- = 1$, la phase $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ est en effet susceptible de se former à un tel potentiel. Néanmoins, sa formation demanderait une concentration en $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ comprise entre 10^{-2} M et 10^{-1} M.

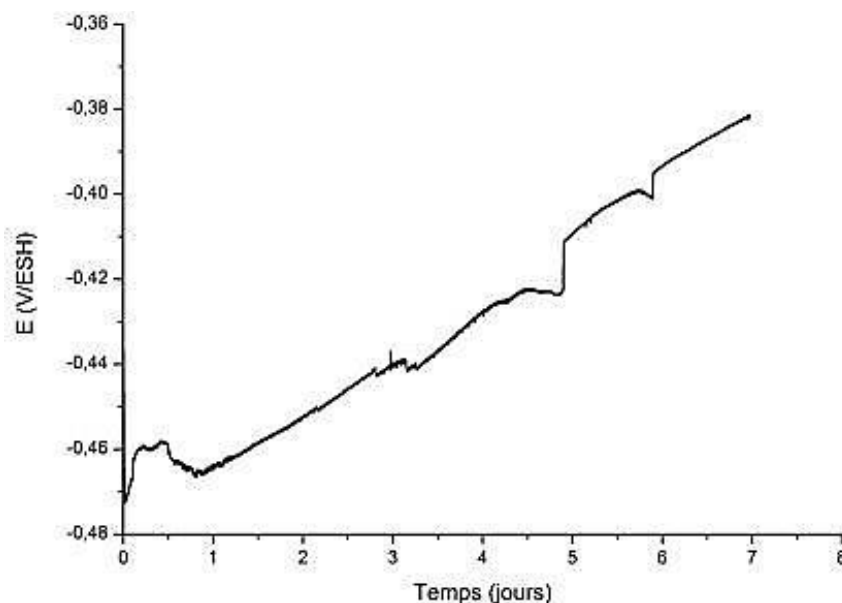


Figure IV.20 : Courbe chronopotentiométrique d'une électrode d'acier sous argilite polarisée à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution de 1 M NaCl à 80°C

La figure IV.21 montre l'aspect de l'électrode à l'issue de l'expérience et deux spectres Raman caractéristiques. Sur la photographie de la surface, on peut distinguer des zones blanches et des zones noires. La spectroscopie Raman révèle que les zones blanches correspondent à la sidérite, les zones noires à la magnétite. En d'autres termes, la phase $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ n'est pas identifiée.

Il est intéressant de noter que la sidérite a été formée (comme à 25°C, paragraphe III.5.2) alors que la solution ne contenait pas de carbonates ; les carbonates responsables de la formation de la sidérite proviennent donc de l'argilite, et très probablement de la dissolution de la calcite présente dans l'argilite lié au broyage. En effet, le broyage va permettre d'augmenter le contact entre la solution et la calcite et ainsi favoriser la cinétique de dissolution de la calcite. L'étude de l'équilibre thermodynamique entre la sidérite et la phase $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ n'a pas été effectuée à 80 °C (paragraphe III.5.2) mais on peut penser qu'à 80°C comme à 25°C [8], il faut un rapport de concentration $[\text{Cl}^-]/[\text{HCO}_3^-]$ très élevé pour que l'hydroxychlorure ferreux se forme.

La quantité de sidérite formée est plus importante à 80°C qu'à 25°C. Ceci est en accord avec la théorie (cf. paragraphe I.4.1) qui indique que la formation de la sidérite devait être favorisée à 80°C car son produit de solubilité diminue avec la température.

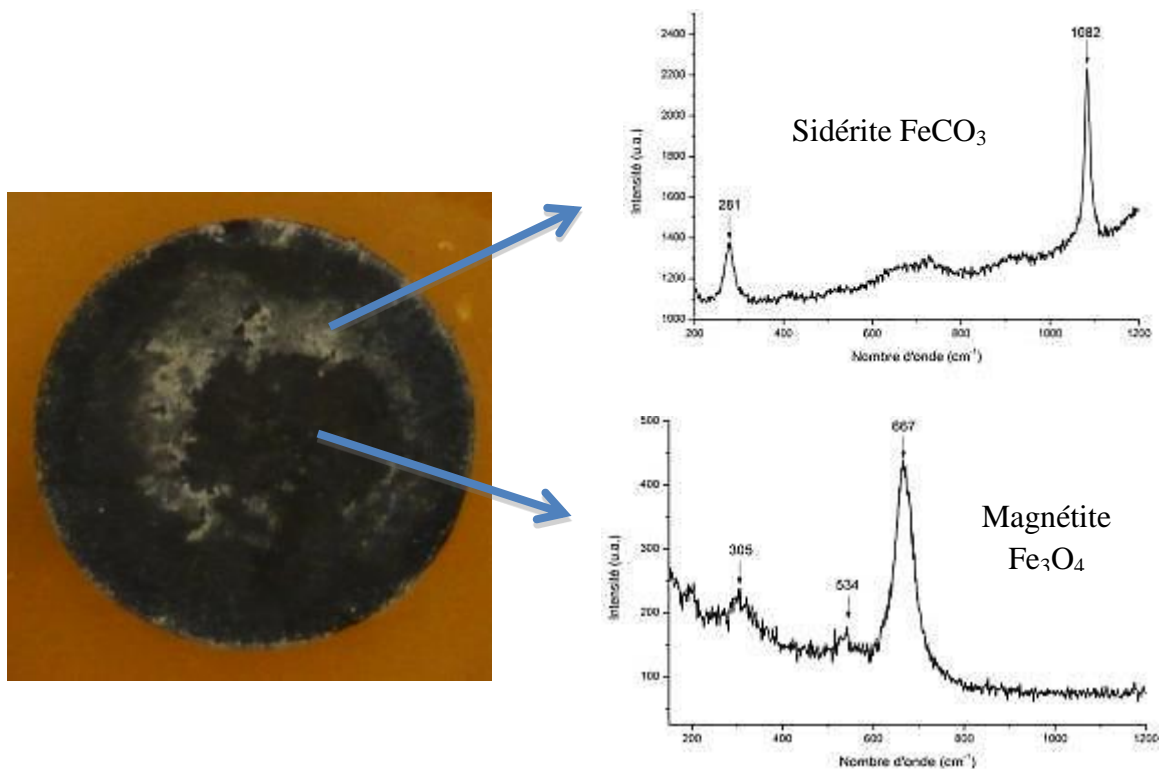


Figure IV.21: Photographie de l'électrode après la polarisation et exemples de spectres issus de l'analyse Raman

IV.3.2 Produits de corrosion formés à l'abandon dans 1 M NaCl sous argilite

L'étude de la corrosion dans des solutions où la concentration en chlorures est importante a principalement été motivée par la présence de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sur des échantillons MCO [3]. Les expériences de polarisation anodique effectuées avec la solution de 1 M NaCl n'ont pas conduit à la formation de l'hydroxychlorure ferreux. Nous nous sommes alors demandé si des cinétiques plus lentes étaient requises. Pour répondre à cette question, une électrode a été laissée au potentiel d'abandon pendant 10 mois dans une solution de 1 M NaCl. Le pH initial de la solution avait été fixé à 7 lors de la mise en solution de l'électrode mais a été mesuré à 8,1 après 10 mois. L'augmentation de ce pH est probablement due à l'équilibre s'établissant entre l'argilite et la solution. Enfin, le dernier point à noter est que la cellule électrochimique étant hermétiquement fermée, aucun échange avec l'air n'était possible.

La figure IV.22 présente une photographie de cette électrode ainsi qu'un exemple des spectres Raman obtenus lors de l'analyse de la couche de produits de corrosion.

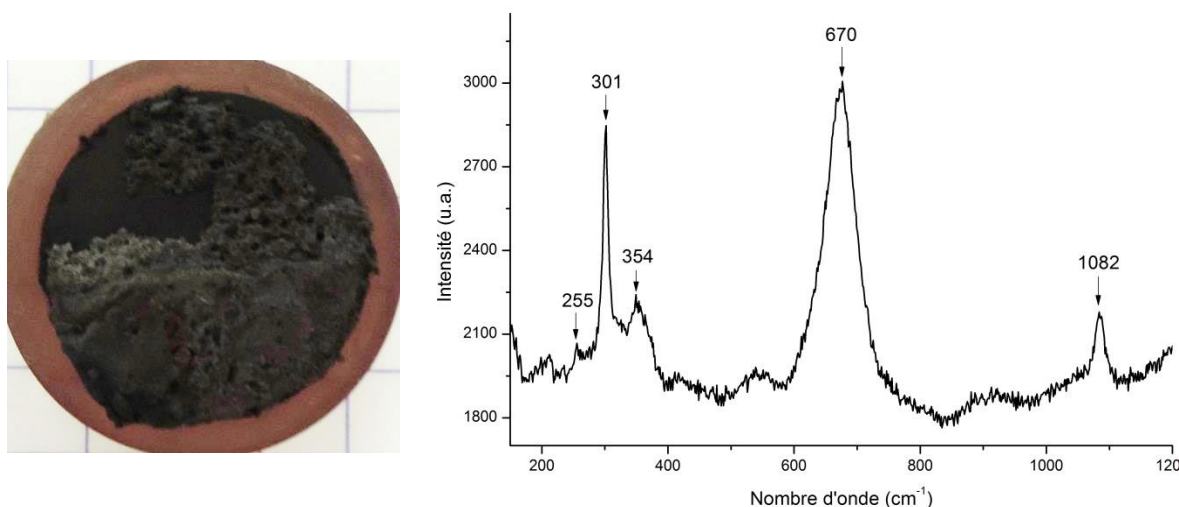


Figure IV.22 : Photographie de l'électrode après 10 mois au potentiel d'abandon et exemple de spectre issu de l'analyse Raman

L'électrode est recouverte d'une couche relativement importante de produits de corrosion. On peut voir sur la photographie que cette couche ne semble pas homogène, mais il est fort probable qu'une partie des produits de corrosion se soit détachée lors de la sortie de l'électrode de la solution. Le spectre de la figure IV.22 se compose de plusieurs pics que l'on peut attribuer à la magnétite (670 cm^{-1}), à la sidérite (1082 cm^{-1}), à la mackinawite ($255, 301\text{ cm}^{-1}$), et à la greigite (354 cm^{-1}). Ce spectre a été sélectionné car il combine les signatures des produits de corrosion observés. Il n'est cependant pas caractéristique des spectres obtenus. En effet, dans la plupart des cas, les spectres n'étaient représentatifs que d'un seul composé. En réalité, l'analyse a clairement révélée que la strate externe était constituée de sidérite incorporant de l'argilite. La strate interne était essentiellement constituée de mackinawite et de magnétite.

En résumé, la phase $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ne s'est pas non plus formée au potentiel d'abandon.

IV.3.3. Polarisation anodique dans une solution de 0,01 M NaCl

La figure IV.23 présente l'évolution au cours du temps du potentiel d'une électrode polarisée à $50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution de 0,01 M NaCl à 80°C sous argilite. On observe que le potentiel reste relativement stable durant la polarisation, et prend des valeurs proches de celles observées pour la concentration en chlorures élevée.

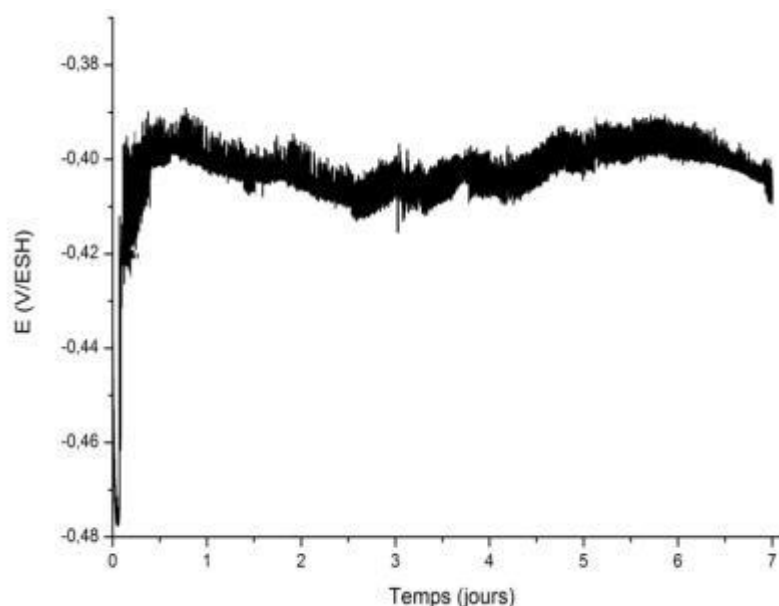


Figure IV.23 : Courbe chronopotentiométrique d'une électrode d'acier sous argilite polarisée à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une solution de 0,01 M NaCl à 80°C

La figure IV.24 présente l'aspect de l'électrode à l'issue de l'expérience et résume les résultats donnés par l'analyse Raman.

Comme précédemment, malgré l'absence de carbonates dans la solution initiale, la sidérite est observée en partie externe de la couche de produits de corrosion (zones blanches). En partie interne de la couche, la magnétite est observée. Les pics situés à 179, 279, 724 et 1083 cm^{-1} sont caractéristiques de la sidérite, les pics situés à 305, 534 et 667 cm^{-1} sont ceux du spectre de la magnétite. De la mackinawite (spectre non représenté) a également été observée mais de façon très ponctuelle. On a vu précédemment (cf. tableau IV.1) que des sulfures de fer avaient été observés de façon régulière sur les électrodes polarisées à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cependant, il s'agit ici d'une polarisation d'une semaine et la proportion de sulfures de fer diminue avec la durée de polarisation. De plus, le potentiel est légèrement plus élevé que lors des polarisations à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution 1.

Ces résultats confirment donc ceux obtenus dans les solutions plus concentrées en NaCl. Dans ces expériences, les ions Cl^- ne semblent pas avoir d'influence sur la nature des produits de corrosion obtenus. Celle-ci est tributaire de la concentration en carbonates à l'interface acier/argilite, elle-même tributaire de la dissolution des phases carbonatées contenues dans l'argilite à proximité de cette même interface.

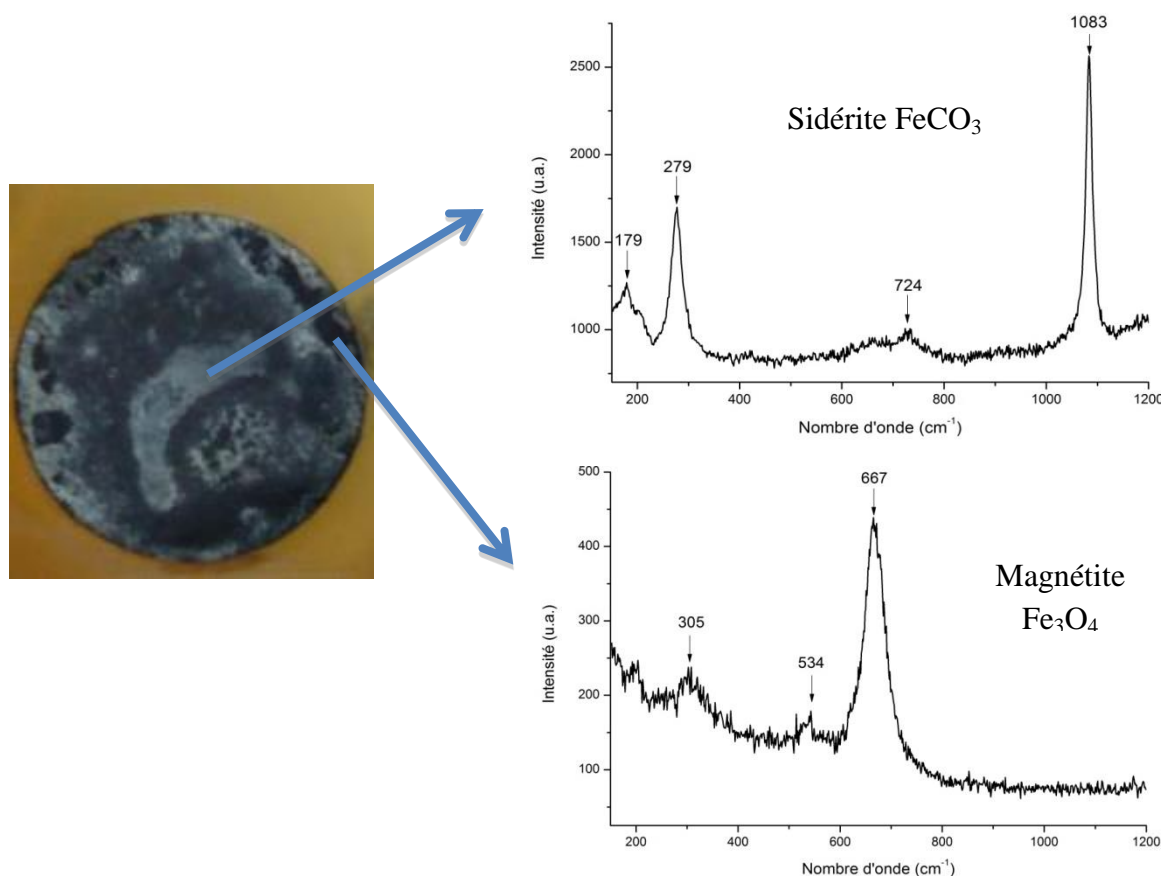


Figure IV.24 : Photographie de l'électrode à l'issue de l'expérience et spectres Raman caractéristiques obtenus lors de l'analyse des produits de corrosion

IV.4. Electrodes sous argilite au potentiel d'abandon à 80 °C en solutions carbonatées.

Des électrodes ont également été laissées au potentiel d'abandon dans les solutions carbonatées utilisées pour les expériences de polarisation anodique. L'objectif est essentiellement de comparer les couches de produits de corrosion formées en corrosion naturelle avec celles résultant des essais accélérés.

IV.4.1. Electrode sous argilite au potentiel d'abandon dans la solution S1

Une électrode, recouverte d'une couche d'argilite broyée, a été laissée au potentiel d'abandon durant 3 mois à 80°C dans la solution S1 (0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl). Bien que la solution n'ait pas été désaérée, l'électrode a été placée dans un flacon hermétique de sorte que la quantité d'oxygène dissous présente au début n'a pas été renouvelée. La figure IV.25 montre la surface de l'électrode à l'issue de l'expérience et un spectre Raman typique

obtenu lors de l'analyse de la couche de produits de corrosion. Cette couche formée à 80°C semble (appréciation visuelle) beaucoup plus importante que celle formée à 25°C dans des conditions similaires (solution de 0,05 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl , section III.4).

L'électrode présente des zones où l'argilite a adhéré à la couche de produits de corrosion. Sur la face externe de cette couche (côté argilite), la sidérite est le principal produit de corrosion observé. Le spectre de la figure IV.25 se compose ainsi des pics caractéristiques de la sidérite (286, 740 et 1086 cm^{-1}).

En revanche, la face interne (côté métal) de la couche de produits de corrosion n'est pas constituée de sidérite mais de sulfures de fer (mackinawite et greigite) et de magnétite. La présence de sulfures de fer dans cette expérience réalisée au potentiel d'abandon montre également que la polarisation n'est pas responsable de la dissolution de la pyrite.

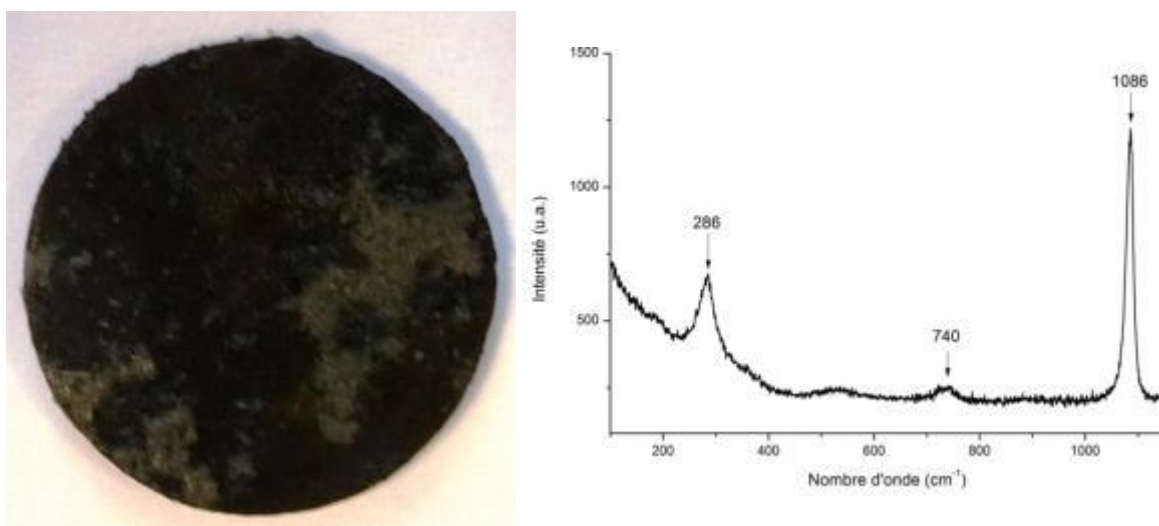


Figure IV.25 : Photographie de l'électrode après corrosion au potentiel d'abandon et spectre Raman du composé majoritaire

En conclusion, les couches de produits de corrosion obtenues au potentiel d'abandon diffèrent légèrement de celles générées dans la même solution par polarisation anodique. La magnétite est observée mais en couche plus fine et par ailleurs aucun phénomène de corrosion localisée n'est apparu. La polarisation anodique, en augmentant le potentiel tend à favoriser la magnétite, composé où le fer(III) est majoritaire. De même, elle tend à favoriser la formation d'un film passif d'oxyde (dont la structure est d'ailleurs voisine de celle de la magnétite) ce qui, si ce film est hétérogène, permet le développement de phénomènes de corrosion localisée.

IV.4.2. Electrodes sous argilite au potentiel d'abandon dans la solution S2

Des électrodes recouvertes d'une couche d'argilite broyées ont été laissées au potentiel d'abandon dans la solution S2 (0,01 M NaHCO_3 et 0,01 M NaCl). Le pH des solutions a dans tous les cas été ajusté à pH=7 en début d'expérience.

Deux électrodes différentes ont été utilisées. L'une a été immergée 15 jours dans la solution, l'autre 1 mois. Deux faciès de corrosion différents ont été observés. Le premier faciès se caractérise par une couche de produits de corrosion inhomogène.

La figure IV.26 montre l'aspect de l'électrode immergée 15 jours. On observe que la partie centrale est recouverte d'une couche de produits de corrosion différente du reste de sa surface. Le spectre Raman présenté a été obtenu lors de l'analyse de cette partie centrale. Il s'agit d'un spectre de chukanovite. Le reste de l'électrode est recouvert d'une couche de sidérite incorporant de l'argilite. Comme observé à plusieurs reprises, l'argilite semble adhérer uniquement à la sidérite.

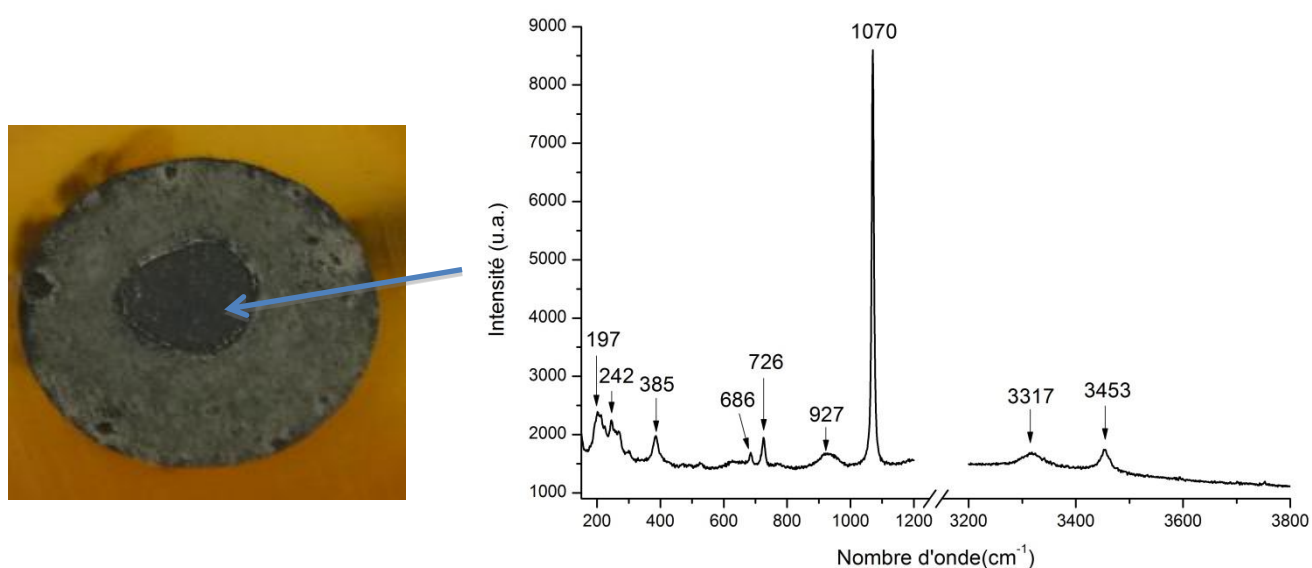


Figure IV.26 : Photographie de l'électrode après 15 jours au potentiel d'abandon et spectre Raman typique de l'analyse de la partie centrale de l'électrode.

Les sulfures de fer et la magnétite constituent une strate interne, aussi bien dans la zone recouverte de chukanovite que sous la couche de sidérite-argilite. Des spectres Raman typiques de cette strate interne sont présentés sur la figure IV.27.

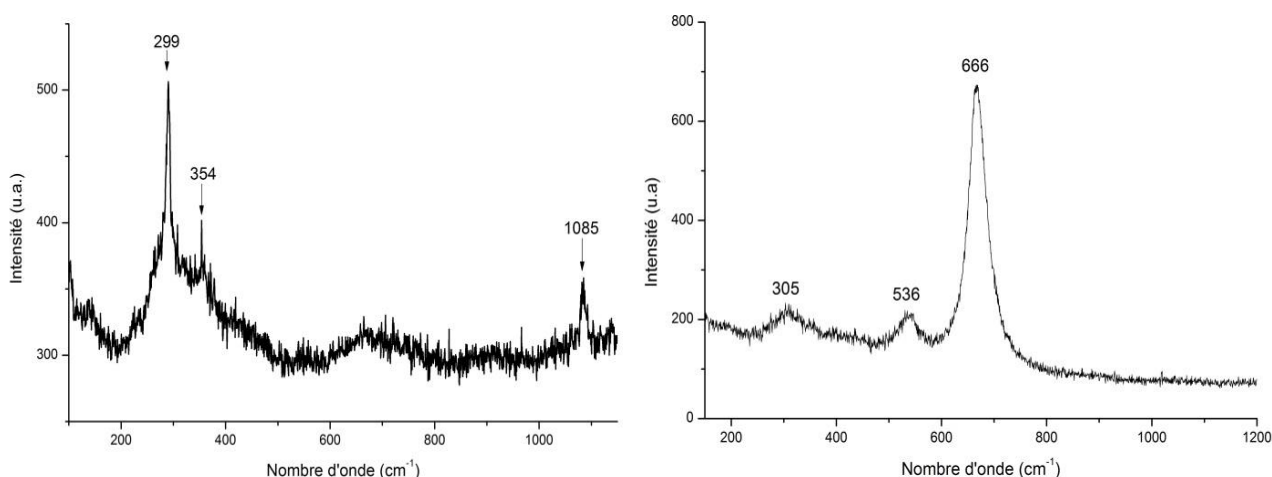


Figure IV.27 : Exemples de spectres Raman obtenus lors de l'analyse de la strate interne de la couche de produits de corrosion

Le pic le plus intense du spectre de gauche de la figure IV.27 est attribuable à la mackinawite (299 cm^{-1}) mais on observe également le principal pic de la sidérite (1085 cm^{-1}). Le pic à 354 cm^{-1} signale la présence de greigite. Le spectre de droite est typique de la magnétite.

Il est intéressant de noter la similitude de ce faciès de corrosion avec celui observé lors d'une des trois expériences de polarisation anodique réalisées dans cette même solution à $50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (paragraphe IV.2.4.).

En revanche, l'électrode laissée à l'abandon durant un mois (figure IV.28) se caractérise par un faciès de corrosion uniforme, comme observé pour les deux autres expériences de polarisation anodique réalisées à $50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

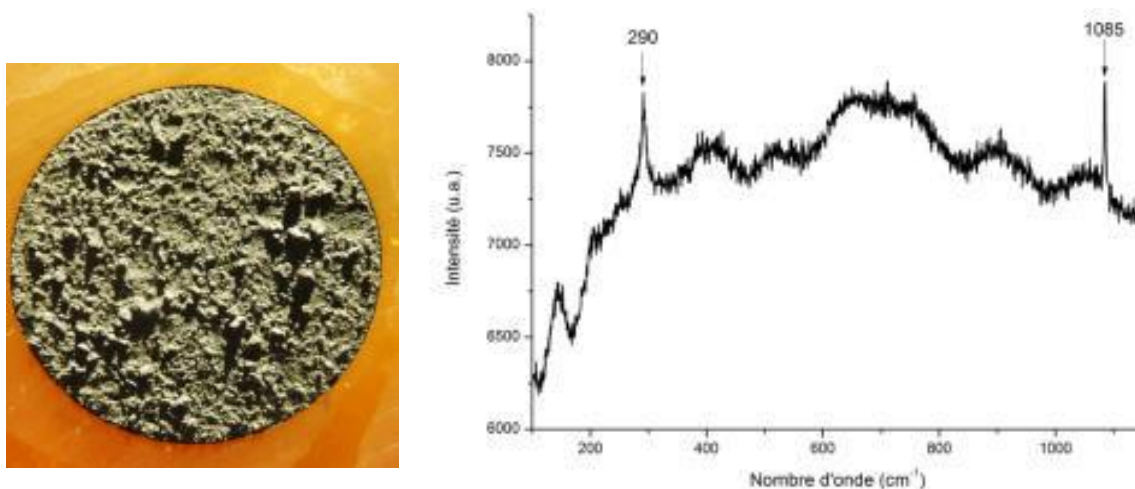


Figure IV.28 : Photographie de l'électrode après 1 mois au potentiel d'abandon et spectre Raman typique de la partie externe de la couche de produits de corrosion.

La surface de l'électrode est recouverte d'une couche de sidérite incorporée à l'argilite. Le spectre Raman de la figure IV.28 est typique de la sidérite (290 et 1085 cm^{-1}) et de l'argilite (forte fluorescence). Comme pour l'électrode laissée 15 jours à l'abandon, la strate interne (spectres non présentés) est principalement composée de magnétite et de mackinawite. De la maghémite a également été identifiée ponctuellement au plus près du métal.

Cette couche de produits de corrosion est donc bien similaire à celle formée sur deux des trois électrodes polarisées à $50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la même solution. Il apparaît peu probable que la différence de faciès entre les électrodes laissées à l'abandon 15 jours et 1 mois soit due à la différence des temps d'immersion. Ces deux faciès traduisent, comme pour les expériences de polarisation anodique, les hétérogénéités de la couche d'argilite déposée sur l'acier. Enfin, on peut noter que malgré un temps de corrosion plus élevée dans une solution aérée, la couche d'argilite permet, au vue des produits de corrosion formés, d'entraver le transport de l'oxygène.

En conclusion, les couches de produits de corrosion formées au potentiel d'abandon ont des compositions tout à fait similaires à celles produites par polarisation anodique à des densités de courants modérées ($50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$). La magnétite se forme dans cette solution S2 au potentiel d'abandon, ce qui est probablement le résultat d'une plus faible concentration en carbonate. Nous avons même réussi à reproduire les deux types de faciès déjà observés par polarisation anodique. Ceci montre que le caractère hétérogène de certaines des couches de produits de corrosion obtenues n'est pas induit par la polarisation.

Synthèse du chapitre IV

Les résultats obtenus montrent que la formation sur un temps relativement court (3 et 7 jours) de couches de produits de corrosion semblables à celles observées en conditions de stockages est possible.

Ces couches formées aux densités de courant les plus élevées (200 et $500\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$) sont constituées d'une strate externe de sidérite incorporée à l'argilite et d'une strate interne de magnétite (et maghémite) proche du métal. Une différence relativement importante est observée entre l'épaisseur théorique électroformée et l'épaisseur réelle. Cette différence est explicable par l'incorporation de sidérite dans la couche d'argilite et par une porosité de la couche formée probablement importante.

Les couches obtenues à des densités de courant plus modérées (20 et $50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$) sont similaires. Dans la solution S2 la moins concentrée en carbonates ($0,01\text{ M NaHCO}_3$ et $0,01\text{ M NaCl}$) des couches hétérogènes présentant de larges zones constituées de chukanovite ont cependant été observées à l'issue d'une partie des expériences. Le même phénomène s'est produit pour des électrodes laissées au potentiel d'abandon (15 et 30 jours). La formation de la chukanovite demande que des conditions particulières, relatives notamment aux rapports de

concentrations $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]/[\text{Fe}^{2+}]$, règnent à l'interface métal/milieu [5]. Les hétérogénéités de la couche de produits de corrosion résultent donc de conditions interfaciales différentes, probablement induites par l'hétérogénéité de la couche d'argilite. Cette hétérogénéité peut être relative à la composition de l'argilite, où des zones plus riches en minéraux carbonatés peuvent conduire à des concentrations interfaciales en carbonates localement plus élevées. Elle peut aussi être relative à la compacité et à la porosité de la couche d'argilite, qui contrôle le transport entre la surface du métal et le milieu extérieur.

Aux densités de courant modérées comme au potentiel d'abandon, des sulfures de fer (mackinawite essentiellement) sont systématiquement formés. Les espèces sulfures responsables de la formation de la mackinawite proviennent vraisemblablement de la réduction au contact du métal de la pyrite présente dans l'argilite. En effet, la mackinawite se forme essentiellement en début d'expérience (1^{er} jour) ce qui indique que la source de sulfures se tarit rapidement. Selon notre hypothèse, seuls les grains de pyrite en contact avec le métal sont effectivement susceptibles d'être réduits. Notre hypothèse explique aussi que les sulfures de fer n'aient pas été observés aux plus fortes densités de courant. Le potentiel du métal, qui augmente avec la densité de courant, devient trop élevé pour que la réduction de la pyrite soit possible.

Dans la solution S1 la plus concentrée en carbonates (0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl), la formation de cette couche incomplète de mackinawite est systématiquement suivie de l'apparition d'un phénomène de corrosion localisée assez sévère. A l'issue de l'expérience réalisée à 25°C par SVET nous avons observée qu'une couche de produits de corrosion hétérogène pouvait entraîner la présence de zones cathodiques. En l'occurrence, la zone recouverte de mackinawite s'est avérée cathodique, la zone recouverte de magnétite anodique. Lorsqu'une couche incomplète de mackinawite se forme, et si la concentration en carbonates est suffisante, cette situation pourrait entraîner une passivation de la surface recouverte de mackinawite, le reste de la surface restant active et subissant alors une corrosion localisée. Ce phénomène n'a cependant été observé que sous polarisation anodique (20 et 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) mais pas au potentiel d'abandon. Ceci est cohérent avec le mécanisme proposé, puisque la polarisation anodique favorise également la passivation, c'est-à-dire la formation d'un film d'oxyde à base de Fe(III).

On notera enfin que lors des polarisations effectuées en milieu 1 M NaCl aucune corrosion localisée n'a été observée. Ceci confirme que les chlorures ne peuvent pas être à eux seuls responsables de cette localisation de la corrosion. Par ailleurs, la sidérite se forme également lorsque ces électrolytes exempts de NaHCO_3 sont utilisés, confirmant le rôle important de la dissolution des minéraux carbonatés (calcite notamment) présents dans l'argilite. Aucune phase chlorurée, et notamment la phase $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, n'a pu être formée dans les conditions expérimentales considérées (potentiel d'abandon et polarisation anodique à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Les mécanismes ayant conduits à la formation de cette phase dans les essais MCO sont donc probablement très particuliers.

Références

- [1] D. Neff, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2003.
- [2] D. Neff, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, G. Beranger. Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Characterisation of the corrosion system. *Corrosion Science* 47 (2005) 515-535.
- [3] S. Necib Ammour. Note technique Expérimentation MCO, Essai « Etat de corrosion/gravimétrie » installation et premiers résultats, (2013).
- [4] A Hernandez-Espejel, M Palomar-Pardavé, R Cabrera-Sierra, M Romero-Romo, M.T Ramírez-Silva, E.M Arce-Estrada. Kinetics and mechanism of the electrochemical formation of iron oxydation products on steel immersed in sour acid media. *J. Phys. Chem B*. 115 (2011) 1833–1841.
- [5] Ph. Refait, J.A. Bourdoiseau, M. Jeannin, D.D. Nguyen, A. Romaine, R. Sabot. Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions. *Electrochimica Acta* 79 (2012) 210–217.
- [6] I. Azoulay, C. Rémazeilles, Ph. Refait. Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media. *Corrosion Science* 58 (2012) 229–236.
- [7] A. Romaine, R. Sabot, M. Jeannin, S. Necib, Ph. Refait. Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argillite layers in carbonated media at 80°C. *Electrochimica Acta* 114 (2013) 152–158.
- [8] C. Rémazeilles, Ph. Refait, Formation, fast oxidation and thermodynamic data of Fe(II) hydroxychlorides, *Corrosion Science* 50 (2008) 856-864.

Chapitre V : Effets des sulfures sur le comportement du système acier/couche de produits de corrosion

V.1. Introduction

Comme on l'a vu précédemment dans le chapitre I, des phénomènes de corrosion localisée très sévères associés à la présence et à l'activité métabolique de bactéries sulfato-réductrices (BSR) ont été observés dans le domaine pétrolier et dans celui de la corrosion marine des aciers. L'une des conséquences de cette activité métabolique est la production d'espèces sulfures susceptibles de modifier localement la composition et donc les propriétés de la couche de rouille. Notons que les inclusions de pyrite présentes dans l'argilite constituent également des sources potentielles de sulfures.

Les expériences décrites dans ce chapitre vise à estimer l'influence d'espèces sulfures sur le comportement d'un acier déjà recouvert d'une couche de produits de corrosion formée au préalable en conditions anoxiques dans l'argilite. Cette couche est en principe essentiellement constituée de composés ferreux carbonatés, sidérite FeCO_3 et chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, accompagnés de magnétite Fe_3O_4 . Ce chapitre présentera tout d'abord les effets d'un ajout de Na_2S aux systèmes acier/couches de produits de corrosion obtenus par polarisation anodique décrits dans le chapitre précédent. Cette méthode a été utilisée notamment par J.-A. Bourdoiseau lors de sa thèse [1]. Dans son travail, des objets archéologiques ferreux revêtus d'une couche de chukanovite/sidérite ont été remis en corrosion dans des solutions sulfurés. On peut également citer en référence les travaux de Libert et coll. [2], qui montrent que les phénomènes résultant de l'action des bactéries sulfurogènes peuvent parfois être simulés par l'ajout de Na_2S dans l'environnement. Dans leur cas, cela a été observé pour des aciers inoxydables.

Les essais effectués ont donc consisté à former tout d'abord une couche de produits de corrosion par polarisation anodique (cf. chap. IV). Deux couches modèles ont été sélectionnées, celle formée à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 3 jours dans la solution S1 (0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl), et celle formée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durant 7 jours dans la solution S2 (0,01 M NaHCO_3 et 0,01 M NaCl), plus représentative de l'eau porale du futur site d'enfouissement des déchets radioactifs. Une fois la synthèse de la couche de produits de corrosion réalisée, la polarisation est stoppée et du sulfure de sodium est ajouté au système. L'acier reste ensuite au potentiel d'abandon pendant toute la durée de l'expérience. Tous les essais décrits dans ce chapitre ont été conduits à une température de 80°C .

Enfin, quelques expériences intégralement réalisées au potentiel d'abandon sont décrites en fin de chapitre.

V.2. Expériences réalisées après polarisation de 3 jours à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S1 (0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl)

V.2.1. Caractéristiques de la couche de produits de corrosion électroformée

En préambule, les résultats de la polarisation anodique, décrits dans le chapitre précédent, sont brièvement rappelés. Comme le montre la figure V.1, la couche obtenue après 3 jours à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S1 est composée d'une strate externe de sidérite (incorporant de l'argilite) dont l'épaisseur est comprise entre 200 et $450 \mu\text{m}$. La strate interne, au contact du métal, est essentiellement constituée de magnétite (accompagnée par la maghémite). Son épaisseur est comprise entre 28 et $100 \mu\text{m}$.

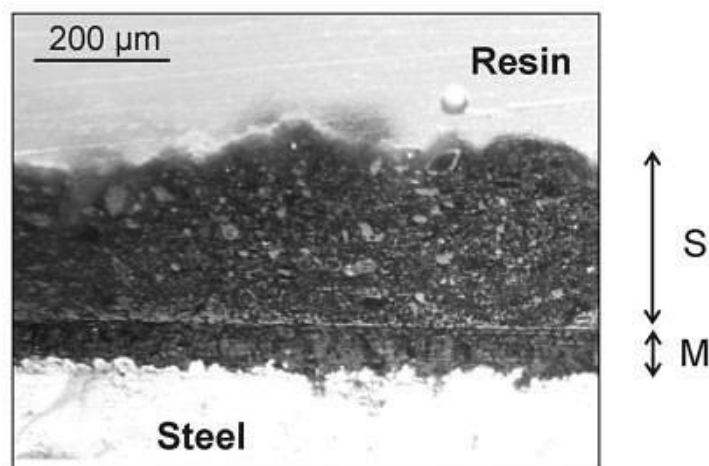


Figure V.1 : Vue au microscope optique d'une coupe de la couche de produits de corrosion obtenue après 3 jours à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S1

V.2.2. Evolution du potentiel d'abandon après électroformation de la couche, avec et sans ajout de sulfures

Deux électrodes sont polarisées durant 3 jours à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S1. La polarisation est ensuite stoppée puis dans un des deux cas des cristaux de Na_2S sont déposés à la surface de l'argilite. La quantité introduite est équivalente à une concentration de 10^{-3} M relativement au volume global de la solution. L'ajout de Na_2S à la surface de l'argilite entraîne immédiatement une coloration noire de la solution. Cette coloration est probablement due à la précipitation de sulfures de fer en solution (la greigite et la mackinawite sont noires). Le fer dissous présent dans la solution, et très certainement dans les pores de la couche d'argilite, est bien entendu issu de la dissolution de l'acier. Sa concentration doit cependant être très faible, inférieure à celle qui permettrait sa précipitation sous forme de sidérite ou chukanovite. La précipitation de FeS illustre la différence de solubilité des sulfures de fer par

rapport aux composés carbonatés. Un calcul effectué à partir des produits de solubilité de FeS et FeCO_3 à 25°C permet de montrer que, pour une même concentration en Fe(II), FeS peut précipiter pour une concentration en sulfure 340 fois plus faible que la concentration en carbonate requise pour la précipitation de FeCO_3 [1]. Or le rapport $[\text{HCO}_3^-]/[\text{HS}^-]$ dans nos conditions expérimentales vaut $0,1/0,001 = 100$. Nous sommes donc bien dans des conditions où la précipitation de FeS pourrait être possible sans que celle de FeCO_3 ne le soit.

On notera par ailleurs que la précipitation de FeS dans la solution et dans les pores de la couche d'argilite entraîne nécessairement une baisse de la concentration en sulfures dissous, en solution comme à la surface du métal.

Le deuxième cas, que l'on pourrait qualifier d'essai blanc, consiste en fait à laisser à l'abandon sans ajout de sulfures une électrode préalablement recouverte d'une couche de produits de corrosion électroformée.

La figure V.2 présente, pour les deux électrodes, l'évolution du potentiel au cours de l'expérience.

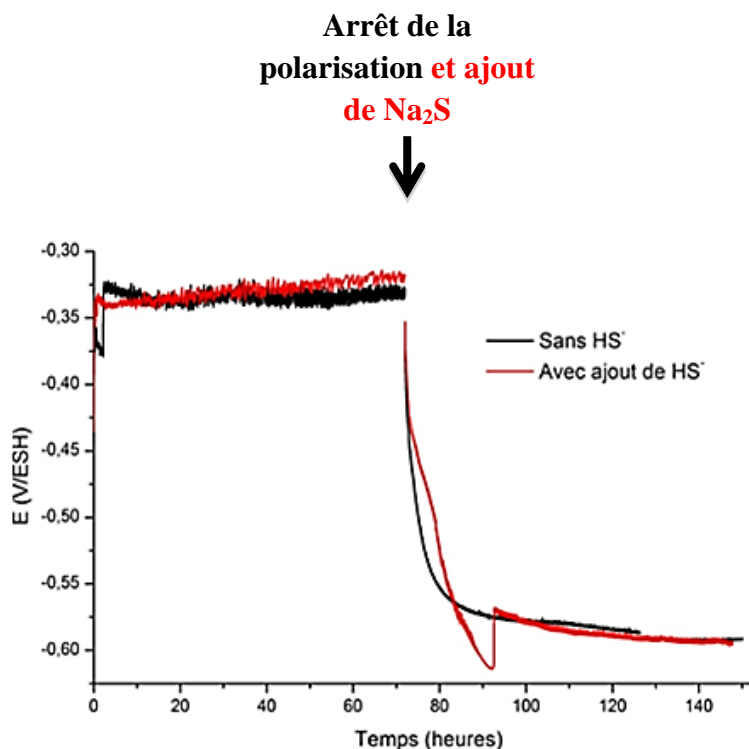


Figure V.2 : Potentiel mesuré durant la polarisation à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S1 et après l'arrêt de la polarisation. Courbe rouge : avec ajout de Na_2S (10^{-3} M) ; courbe noire : sans ajout de Na_2S .

L'arrêt de la polarisation entraîne une brusque baisse du potentiel dans les deux cas. Le potentiel de corrosion se stabilise autour de -0,6 V/ESH. La baisse et la remontée brusque du potentiel sur la courbe avec ajout de sulfures provient d'un artefact lié à la mesure du potentiel avec la formation puis l'éclatement d'une bulle sur l'électrode de référence.

L'expérience a été stoppée 3 jours après l'arrêt de la polarisation.

La surface des électrodes a alors été analysée. Les couches de produits de corrosion sont restées dans les deux cas constituées de deux strates. Visuellement, la strate externe paraît similaire pour les deux électrodes. En revanche, la strate interne, proche du métal, semble être plus noire pour l'électrode s'étant corrodée en présence de sulfures.

La figure V.3 résume les résultats obtenus lors de l'analyse Raman de la strate interne de la couche de produits de corrosion formée sur l'électrode laissée au potentiel d'abandon en présence de sulfures.

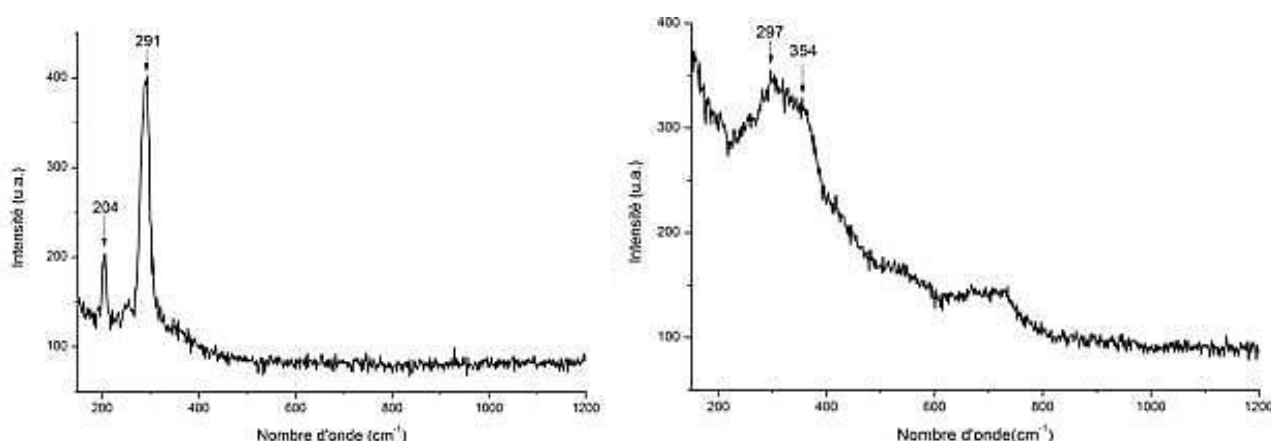


Figure V.3 : Spectres Raman typiques obtenus lors de l'analyse de la strate interne de la couche de produits de corrosion ; cas où des sulfures ont été ajoutés après la polarisation

Les pics du premier spectre à 204 et 291 cm^{-1} sont attribuables à une mackinawite nanocristalline en cours de cristallisation. La large bande observée de 297 à 354 cm^{-1} sur le second spectre pourrait résulter de la superposition des pics principaux de la mackinawite (298 cm^{-1}), de la mackinawite partiellement oxydée (310 et 320 cm^{-1}) et de la greigite (355 cm^{-1}). Plus ponctuellement, des spectres Raman de chukanovite ont pu être observés.

La strate externe de la couche de produits de corrosion (spectres non présentés) est constituée de sidérite. On trouve également, en partie centrale de la couche de produits de corrosion, de la magnétite et de la maghémite (spectres non présentés). Ces phases sont celles générées par la polarisation anodique. Après l'arrêt de la polarisation et l'ajout des sulfures, ce sont donc essentiellement des sulfures de fer qui se sont formés. Ils constituent la strate la plus interne de la couche de produits de corrosion, au contact du métal, et résultent donc, au moins partiellement, de la corrosion de celui-ci.

La figure V.4 résume les résultats obtenus lors de l'analyse de la strate interne de la couche de produits de corrosion formée sur l'électrode laissée au potentiel d'abandon sans ajout de sulfures. On observe très clairement le pic principal de la chukanovite à 1070 cm^{-1} et ses pics secondaires à 204, 382 et 727 cm^{-1} .

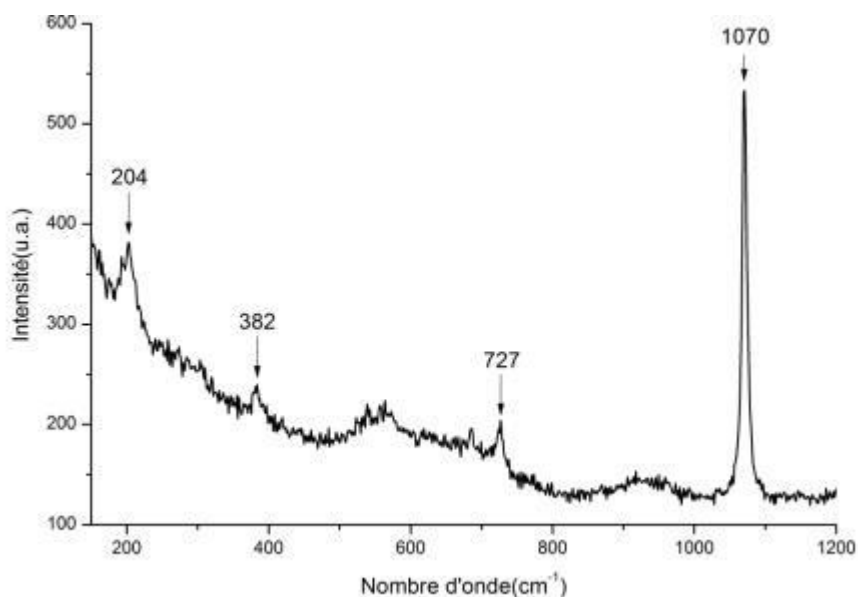


Figure V.4 : Spectre Raman typique de l'analyse de la strate interne de la couche de produits de corrosion ; expérience sans ajout de sulfures

En conclusion, la chukanovite forme une strate interne sous la couche de produits générés par la polarisation anodique. Le retour au potentiel d'abandon a donc favorisé la formation de la chukanovite, ce qui est cohérent avec les données reportées dans la littérature [3-5]. En effet, la chukanovite est favorisée par des concentrations modérées en carbonate, typiquement inférieures ou égales à 0,1 mol/L [3], ce qui est précisément la concentration de l'électrolyte considéré ici. D'autre part, la chukanovite semble ne pouvoir être obtenue qu'à des potentiels voisins du potentiel de corrosion [3-4]. Comme proposé récemment [4], ceci s'explique par les variations du rapport de concentrations $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ à l'interface. Au potentiel de corrosion, la réduction de H_2O produit deux ions OH^- quand l'oxydation de l'acier produit un ion Fe^{2+} . La présence de ces deux espèces à l'interface favorise la chukanovite, qui est un hydroxycarbonate, au détriment de la sidérite qui ne contient pas d'ions OH^- . La polarisation anodique accélère la production d'ions Fe^{2+} , de sorte que le rapport $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ à l'interface peut devenir très élevé, situation plus favorable à la formation de FeCO_3 .

La strate initiale de magnétite (et maghémite) résultant de la polarisation anodique est retrouvée en zone centrale, entre la strate interne de chukanovite et la strate externe toujours constituée de sidérite.

V.2.3. Effet d'un ajout de Na_2S quatre heures après l'arrêt de la polarisation

La différence avec l'expérience précédente est que l'ajout de sulfures a été effectué 4 heures après l'arrêt de la polarisation et non immédiatement après. La figure V.5 présente des photographies de la strate externe, de la strate interne ainsi qu'un spectre Raman typique issu de l'analyse de la strate interne. Cette strate interne est rendue visible par un grattage superficiel délicat de la surface de l'électrode.

La strate externe de l'électrode (fig. V.5a) est composée comme précédemment de sidérite (spectres non présentés). En revanche, la strate interne (fig. V.5b) est constituée de différents produits de corrosion. On identifie sur le spectre Raman de la figure V.5c les principaux pics de tous les produits de corrosion observés lors des nombreux autres pointés effectués sur la surface. On peut ainsi noter la présence de magnétite (666 cm^{-1}), probablement issue de la polarisation effectuée préalablement. La chukanovite (1070 cm^{-1}) est également présente. Elle est majoritaire dans les zones plus claires observables sur la figure V.5.b). Enfin, des sulfures de fer ont également été identifiés. Il s'agit de la mackinawite (204 et 298 cm^{-1}) et de la mackinawite partiellement oxydée et/ou de la greigite (355 cm^{-1}).

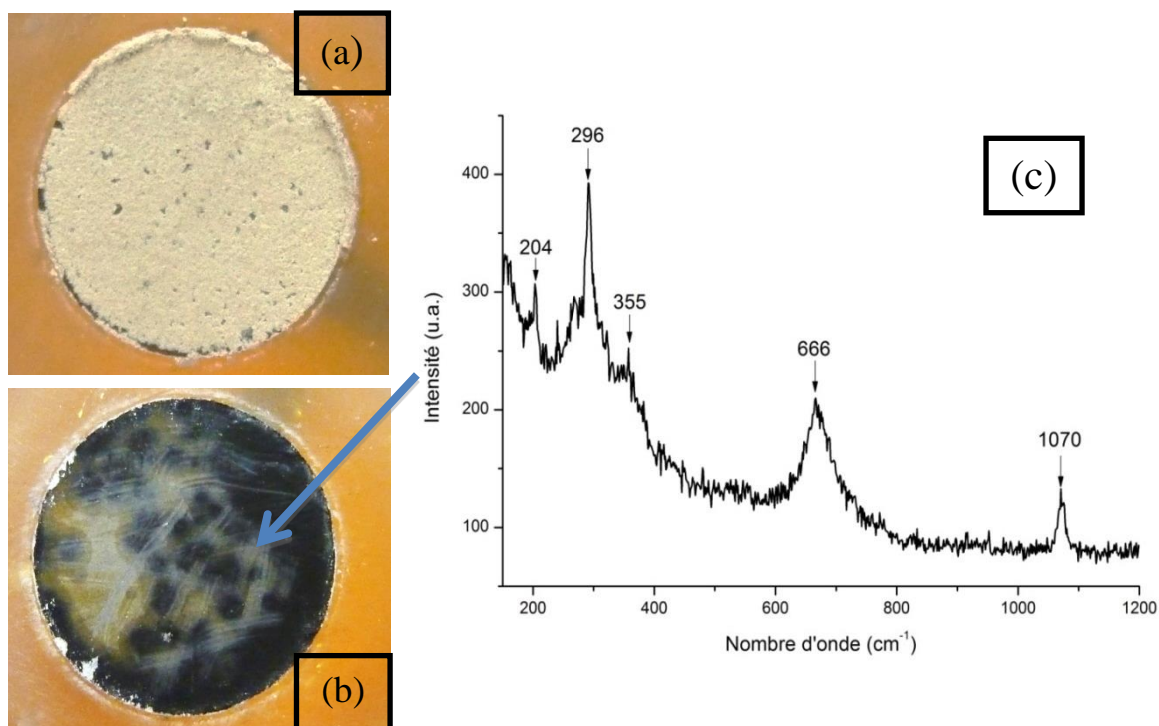


Figure V.5 : Photographie de l'électrode à l'issue de l'expérience (a), puis après avoir enlevé la strate externe de la couche de produits de corrosion (b). Spectre Raman typique de la strate interne (c).

L'expérience a été répétée afin que la couche de produits de corrosion obtenue au bout des 4 heures de maintien au potentiel d'abandon, c'est-à-dire avant l'ajout de Na_2S , soit

analysée. Les résultats de cette analyse (non représentés) démontrent qu'une couche de chukanovite s'est formée à la surface du métal.

En conclusion, la chukanovite est le produit qui tend à se former en l'absence de sulfures au potentiel d'abandon. En présence de sulfures, c'est la mackinawite qui tend à se former. Lorsque les sulfures sont ajoutés après un passage préalable au potentiel d'abandon, une transformation de la chukanovite en mackinawite est également possible. A l'inverse, l'épuisement des sulfures, qui précipitent avec Fe(II) dissous pour former la mackinawite dans la solution, dans les pores de la couche d'argilite et à la surface du métal, peut finir par permettre la formation de chukanovite. Dans l'expérience décrite dans la section V.2.2, où les sulfures sont ajoutés dès l'arrêt de la polarisation, la chukanovite observée, minoritaire, pourrait ainsi s'être formée en fin d'expérience, suite à la décroissance de la concentration en espèces sulfures dissoutes.

Nous avons donc, pour compenser cette diminution progressive de la quantité de sulfures disponibles et simuler l'influence d'un afflux continu de sulfures, procédé à des ajouts successifs de Na_2S .

V.2.4. Evolution du système sous l'effet de deux ajouts de sulfures successifs

La couche de produits de corrosion est tout d'abord électroformée comme décrit précédemment. Un premier ajout de Na_2S est effectué à l'arrêt de la polarisation, un second est effectué 3 jours plus tard. Chaque ajout est équivalent à une concentration de 10^{-3} M relativement au volume global de solution. Puisque le premier ajout de sulfures de sodium a permis la précipitation sous forme de FeS de la quasi-totalité du fer dissous en solution, le second ajout de sulfures conduit à une concentration initiale nécessairement plus proche de la valeur de 10^{-3} M attendue.

La figure V.6 présente l'évolution du potentiel de l'électrode lors de l'expérience. Comme précédemment, l'arrêt de la polarisation entraîne une chute brutale du potentiel jusqu'à une valeur d'environ -0,63 V/ESH. Le deuxième ajout de Na_2S entraîne une montée progressive du potentiel. Cette augmentation est importante puisqu'une valeur de -0,15 V/ESH est atteinte en fin d'expérience. Cette valeur est étonnamment élevée. En l'occurrence, elle est supérieure au potentiel du couple H^+/H_2 , qui vaut -0,41 V/ESH à pH = 7. Ceci n'est possible que si un autre agent oxydant, plus puissant, est impliqué dans le processus.

Des mesures de résistances de polarisation R_p (cf. paragraphe II.4.2) ont été effectuées lors de la corrosion de l'électrode à l'abandon. Pour ce faire, un balayage de ± 15 mV autour du potentiel d'abandon a été réalisé à 5 mV/s. La densité de courant de corrosion est ensuite déduite de R_p par la relation de Stern et Geary, valable lorsque les cinétiques anodique et cathodique sont contrôlées par le transfert de charges :

$$j_{corr} = \frac{B}{R_p} = \frac{0,02}{R_p}$$

La vitesse de corrosion V_{corr} est ensuite calculée à partir de j_{corr} via la loi de Faraday (cf. II.4.1). La constante B de la relation de Stern et Geary a été fixée à 0,02 V d'après la compilation des données de la littérature [6]. Notons que la valeur de B n'est pas connue avec exactitude ; elle pourrait raisonnablement se situer entre 0,015 et 0,025 V, ce qui reviendrait à une incertitude de $\pm 25\%$. Notre démarche était ici de donner une estimation de la vitesse de corrosion.

Les valeurs déterminées pour R_p sont également présentées sur la figure V.6, aux côtés de l'évolution du potentiel de l'électrode d'acier.

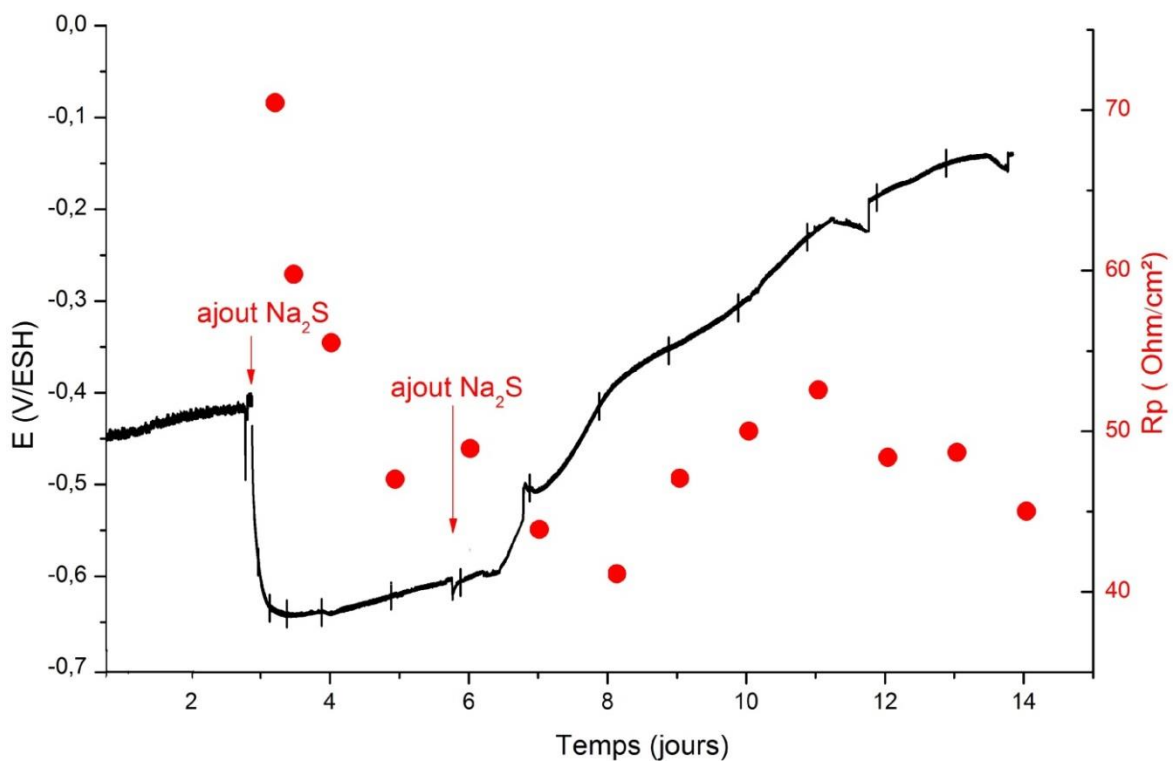


Figure V.6 : Potentiel mesuré durant la polarisation à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S1 et après l'arrêt de la polarisation (courbe noire et axe de gauche). Les points rouges correspondent aux valeurs de R_p mesurées au cours de l'expérience (axe de droite).

La première remarque que l'on peut faire est que les valeurs R_p sont toutes du même ordre de grandeur et que l'ajout de sulfures ne semble donc pas avoir d'influence significative. Ces valeurs de R_p sont petites et correspondent donc à des vitesses de corrosion très élevées, pouvant atteindre 5 mm par an. Ces valeurs de R_p ne sont pas en adéquation avec le faciès de corrosion observé (figure V.7). De plus, malgré l'évolution très importante du potentiel d'abandon de l'électrode, les valeurs de vitesses de corrosion ne sont pas modifiées. Ces résultats doivent donc être considérés avec précaution. Pour cette raison, nous ne tenterons pas de les interpréter.

A la fin de l'essai, l'électrode a été préparée pour une observation en coupe transverse au MEB couplée à une analyse élémentaire par EDS (figure V.7).

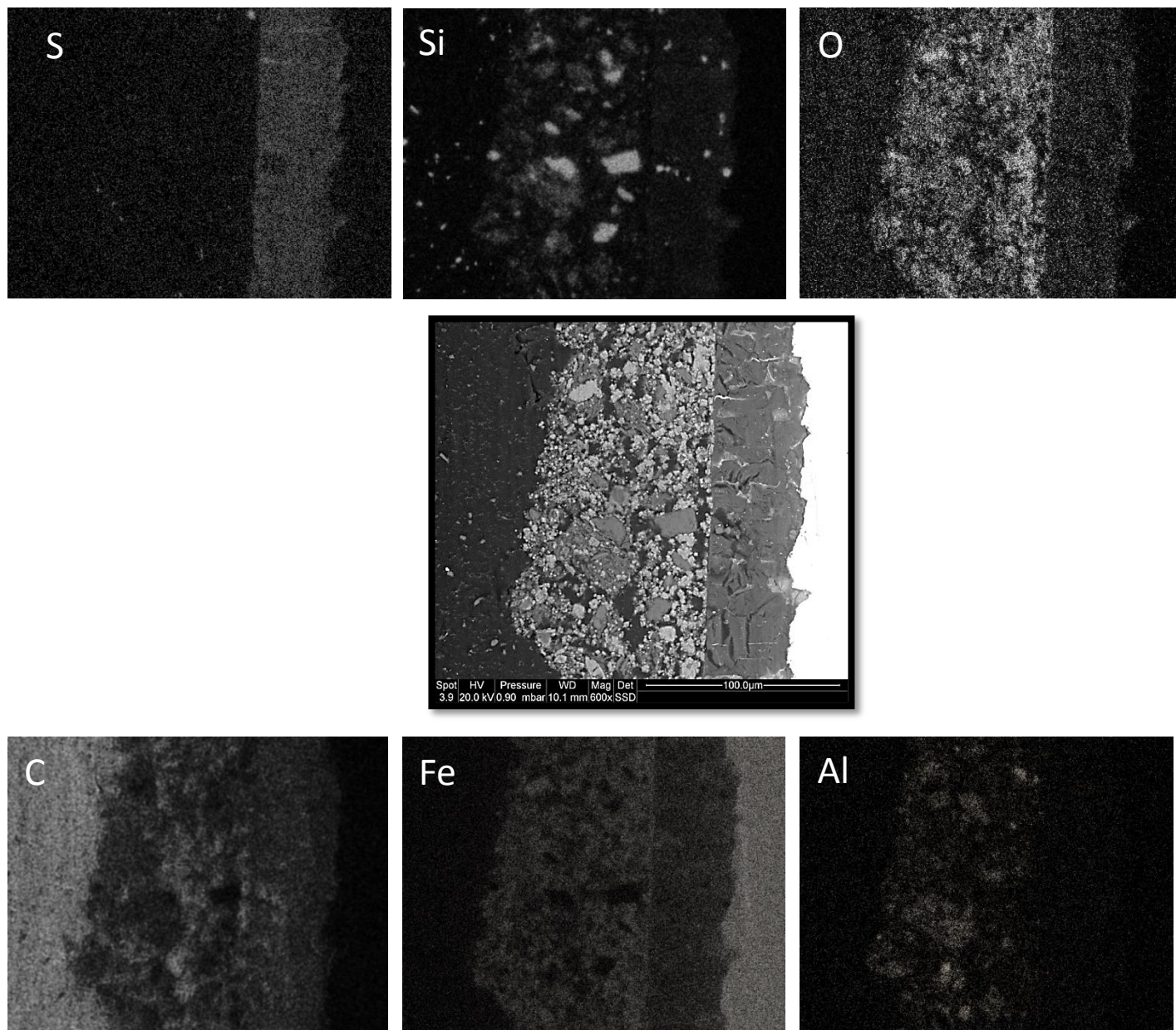


Figure V.7 : Image MEB et cartographie élémentaire par EDS de la couche de produits de corrosion après deux ajouts de 10^{-3} M Na_2S

L'électrode et sa couche de produits de corrosion ont d'abord été enrobées dans une résine époxy (contenant majoritairement du carbone). Cette résine est d'ailleurs visible sur la partie gauche des images de la figure V.7. La partie la plus à droite des images correspond par contre au métal, et la partie centrale correspond à la couche de produits de corrosion. Deux strates différentes y sont facilement distinguées sur l'image MEB (électrons secondaires). La strate la plus éloignée du métal comporte des zones riches en aluminium et en silicium. Ceci est explicable par l'incorporation, au sein de la couche de produits de corrosion, de minéraux issus de l'argilite (montmorillonite, phlogopite, feldspath...) où ces deux éléments sont

associés. On remarque également qu'aucun silicate de fer n'est observé puisque les zones riches en silicium coïncident avec des zones pauvres en fer. On peut penser que des grains de silice SiO_2 ont été pris dans la couche de produits de corrosion lors de sa croissance accélérée par polarisation car les zones riches en oxygène sont aux mêmes positions que les zones riches en silicium. Cette strate plus externe comporte également de l'oxygène, du carbone et du fer. Cependant, les analyses EDS ont été faites, bien qu'à pression très faible, en mode environnemental. La détermination des proportions d'éléments tels que le carbone et l'oxygène est donc moins précise que celle des éléments lourds. Néanmoins les zones très riches en carbone peuvent être attribuées à de la résine ayant pénétrée dans la couche de produits de corrosion. Cela confirme l'importante porosité de cette couche, déjà suspectée précédemment (cf. paragraphe IV.2.1).

La strate interne, proche du métal, est clairement riche en soufre et fer. Il est intéressant de noter que le soufre se concentre uniquement dans cette strate proche de l'acier et pas dans la strate la plus externe. On note également qu'aucune couche plus riche en oxygène n'est visible. Or la strate interne initiale, générée par la polarisation anodique, était constituée de magnétite Fe_3O_4 .

Une analyse Raman a permis de déterminer la nature des phases formées (fig. V.8).

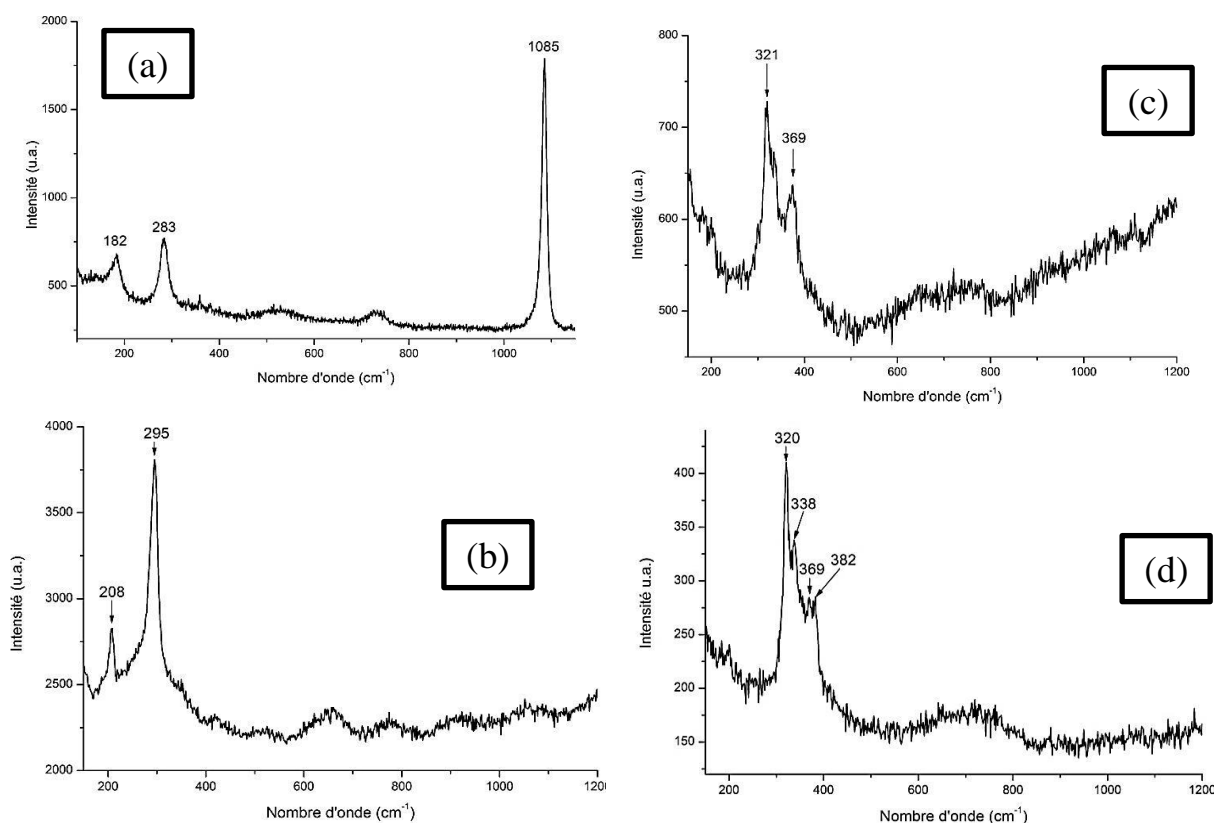


Figure V.8 : Spectres Raman caractéristiques de l'analyse de la strate externe (a) et de la strate interne (b) (c) (d) de la couche de produits de corrosion après deux ajouts de 10^{-3} M Na_2S

La strate externe, où est incorporée de l'argilite, est constituée de sidérite (spectre de la figure V.8a). Cette strate est donc la même que celle déjà présente avant l'ajout de sulfures et l'arrêt de la polarisation. Les sulfures ne semblent pas avoir modifié sa composition.

Des résultats totalement opposés ont été obtenus lors de la remise en corrosion d'objets archéologiques en solution sulfurée [1]. A l'issue des deux mois d'expérience, il a été observé une précipitation de FeS à la périphérie de la strate externe de sidérite. Ce résultat suggère que les espèces sulfures ont réagi avec la sidérite, entraînant la transformation partielle de la strate externe de sidérite en sulfures de fer.

Cependant, cette expérience a été réalisée avec des objets ayant subi une corrosion naturelle et donc à une vitesse de corrosion bien inférieure à celles obtenues par polarisation anodique. L'essai avait été réalisé à 25°C sans la couche d'argilite alors que dans notre cas la corrosion a eu lieu à 80°C sous une couche d'argilite de Bure. Nous avons vu dans le chapitre I (cf. figure I.9) [6] qu'une augmentation de la vitesse de corrosion entraînait une élévation de la porosité de la couche de sidérite. Cette porosité accrue a sûrement facilité le transport des ions sulfures jusqu'à la strate interne de magnétite. Quant à la température, son augmentation entraîne une plus grande stabilité de la sidérite [7], rendant la transformation de la sidérite en mackinawite plus difficile.

Si la strate externe de sidérite n'a pas été modifiée par l'ajout de sulfures dans nos conditions expérimentales, il n'en va pas de même de la strate interne de magnétite. Celle-ci n'est en effet plus détectée par EDS à l'issue de l'expérience tandis que l'analyse par spectroscopie Raman ne révèle que quelques traces de magnétite ici et là. Or on remarque que l'épaisseur de la nouvelle strate interne, constituée de sulfures de fer (figure V.7) est du même ordre de grandeur que la strate de magnétite électroformée. Il semble donc que les espèces sulfures dissoutes aient réagi avec la magnétite pour former la mackinawite FeS. Pour évaluer cette possibilité, on doit tout d'abord se référer à la thermodynamique, en utilisant par exemple le diagramme de Pourbaix présenté sur la figure V.9, relatif au système Fe-S-H₂O à 75°C et tracé pour une concentration en espèces soufrées de 10⁻³ mol/kg (soit à peu de choses près 10⁻³ mol/L comme dans nos expériences).

Pour tracer ce diagramme, Chivot [8] a considéré la troilite en tant que phase de composition FeS mais le même travail peut être fait avec la mackinawite. Les enthalpies libres de formation de la mackinawite et de la troilite étant très proches [9,10], le diagramme potentiel-pH tracé en considérant la mackinawite peut être considéré comme très voisin de celui présenté sur la figure V.9.

Le pH de la solution avait été fixé à 7 au début de l'expérience et a été mesuré à 8,4 à la fin de l'essai. Le diagramme montre que dans cette gamme de pH, en conditions anoxiques c'est-à-dire pour des potentiels inférieurs à ceux de l'équilibre H⁺/H₂ (ligne a), le composé stable est FeS. Le domaine de stabilité de la magnétite est situé dans ces conditions à des pH beaucoup plus élevés (supérieurs à environ 11-12 selon le potentiel).

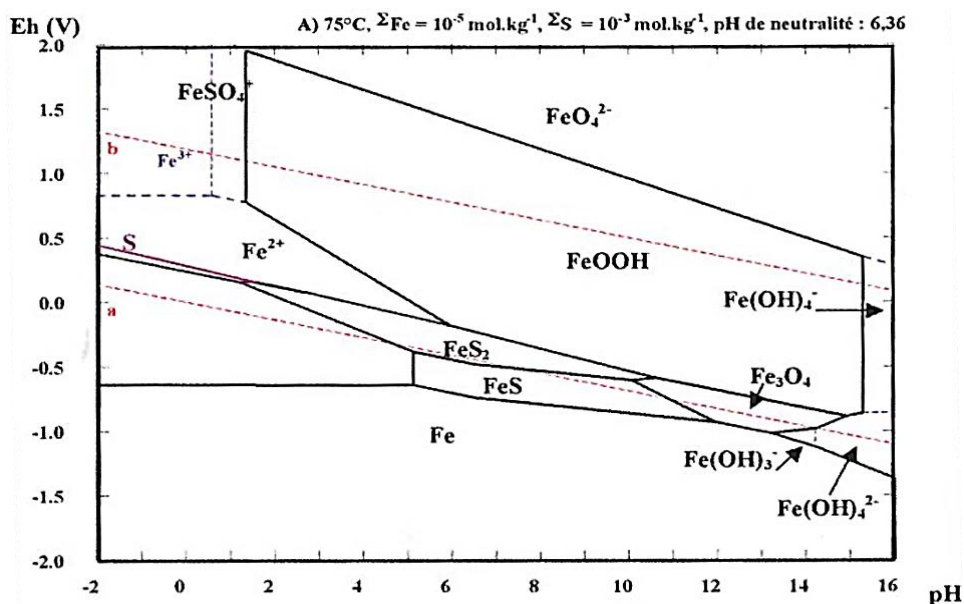


Figure V.9 : Diagramme E-pH d'équilibres stables du système Fe-S-H₂O à 75°C [8]

A l'arrêt de la polarisation et jusqu'au 7^{ème} jour, le potentiel de corrosion de l'électrode est d'environ -0,60 V/ESH. Etant donné le pH de la solution, ceci place le système au cœur du domaine de stabilité de FeS. La transformation de la magnétite est donc thermodynamiquement possible. Hansson et coll. [11] ont observé des phénomènes similaires et proposent que la dissolution de la magnétite soit entre autre facilitée par une acidification du milieu.

Ainsi, juste après la polarisation, la couche de produits de corrosion étant poreuse, la surface métallique est toujours en contact direct avec l'électrolyte. On a donc un potentiel d'abandon bas, compris entre les potentiels d'équilibre des couples redox Fe^{2+}/Fe et H^+/H_2 . L'ajout de sulfures de fer entrainerait dans un premier temps la formation de mackinawite qui pourrait boucher les pores de la strate interne de magnétite (cf. chapitre I, figure I.7) [12]. La concentration en Fe(II) dissous étant devenue faible suite à la précipitation de FeS, la magnétite pourrait alors se dissoudre légèrement sous l'effet de la présence des sulfures en solution. Cette dissolution conduirait à la reprécipitation de FeS à partir du Fe(II) libéré mais aussi à une libération de Fe(III) d'où l'augmentation légère du potentiel. Cependant, des produits de corrosion contenant du fer(III) n'ont été observés qu'en très petites quantités. Connaissant le caractère conducteur et recouvrant [10,13] des sulfures de fer, il est possible que les réactions aient lieu non pas sur le métal mais sur la couche de sulfures de fer s'étant formée. Le second ajout de sulfures entraîne la dissolution progressive et quasiment totale de la magnétite avec précipitation du Fe(II) libéré et augmentation relative de la concentration en Fe(III). Le couple $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ pourrait alors devenir le couple oxydant du couple $\text{Fe(II)}/\text{Fe(0)}$ et prendre le relais du couple H^+/H_2 . Cette hypothèse permettrait d'expliquer le potentiel de corrosion élevé de l'électrode et peut-être le fait que la R_p reste relativement constante dans cette expérience.

Il aurait été intéressant de réaliser des coupes transverses de la couche de produits de corrosion à différents temps intermédiaires pour savoir si cette transformation magnétite/mackinawite est rapide et homogène.

V.2.5. Suivi du potentiel d'abandon et mesures de R_p en l'absence de sulfures.

Pour vérifier nos hypothèses sur le rôle des sulfures, nous avons réalisé une expérience de même durée que la précédente, mais sans ajouter de sulfures, en mesurant de la même façon la résistance de polarisation. Les évolutions du potentiel d'abandon et de R_p au cours de cette expérience sont présentées sur la figure V.10.

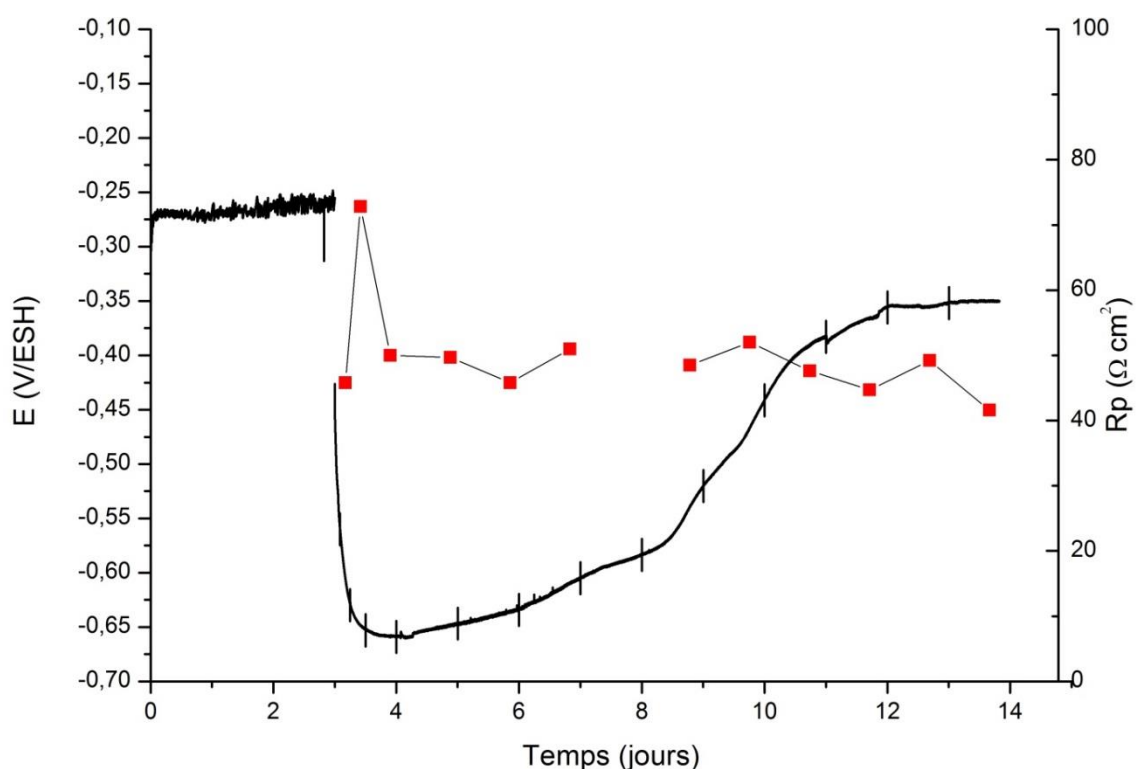


Figure V.10 : Potentiel mesuré durant la polarisation à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S1 et après l'arrêt de la polarisation (courbe noire et axe de gauche). Les points rouges correspondent aux valeurs de R_p mesurées au cours de l'expérience (axe de droite).

Comme lors des autres essais, le potentiel chute brutalement après l'arrêt de la polarisation puis se stabilise autour de -0,65 V/ESH. Le potentiel va ensuite augmenter progressivement jusqu'à se stabiliser à un potentiel de -0,35 V/ESH. Les vitesses de corrosion déduites des R_p sont similaires à celles déduites de même des mesures réalisées en présence de sulfures (environ 4,5 mm/an) et restent stables au cours du temps malgré un changement important du potentiel de corrosion. Ce résultat est encore plus surprenant que le précédent

car l'électrolyte considéré n'est pas réellement agressif. Ceci confirme qu'il faut remettre en question la validité de la méthode utilisée pour l'estimation des vitesses de corrosion.

La figure V.11 présente une vue en coupe au microscope optique, qui révèle la présence de trois strates différentes, et des spectres Raman caractéristiques de chaque strate.

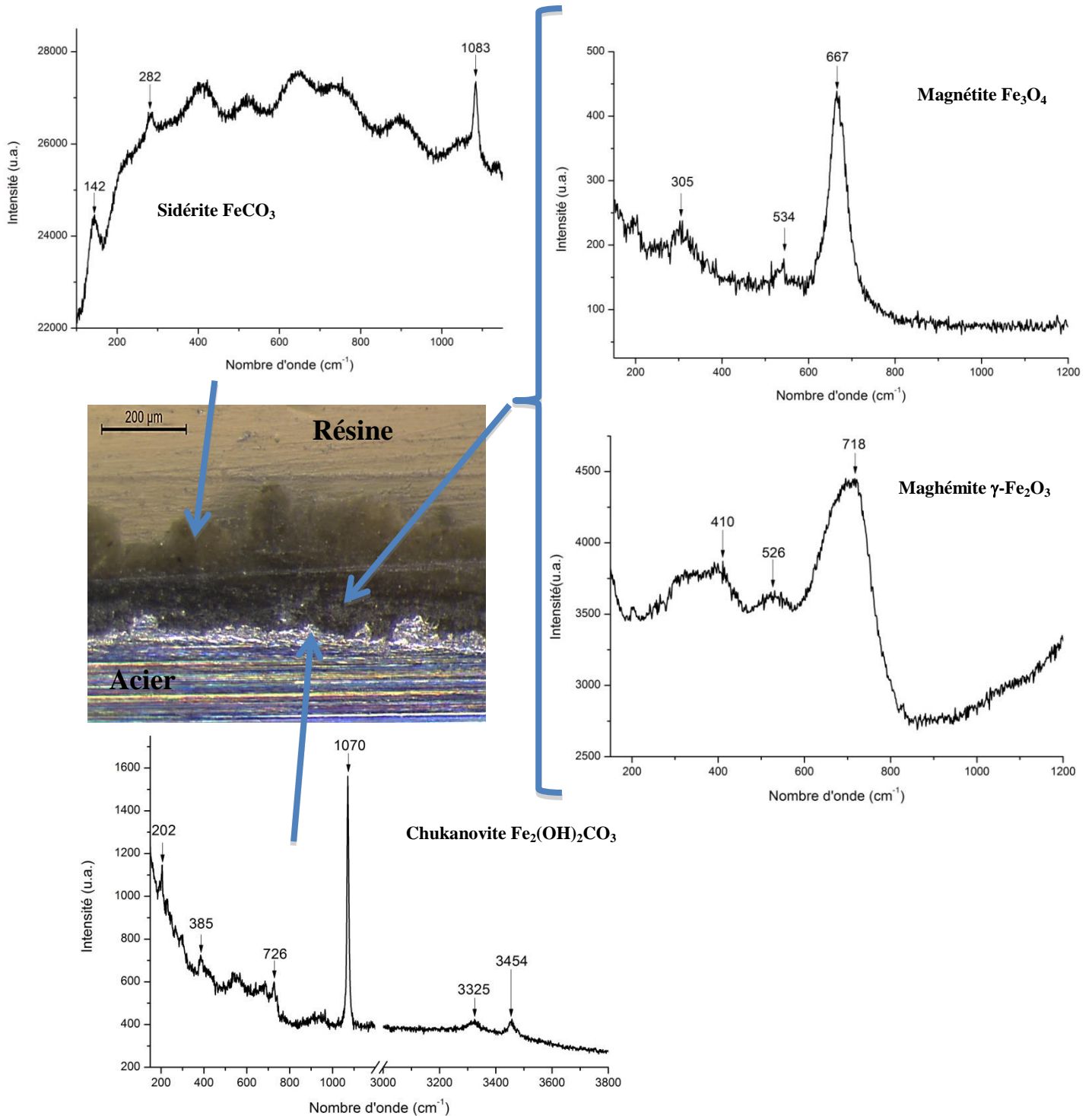


Figure V.11 : Image en coupe de la couche de produits de corrosion et spectres Raman typiques des différentes strates.

Trois strates de produits de corrosion peuvent être distinguées :

- La strate la plus externe est issue de l'électro-formation de la couche, elle est constituée de sidérite. La fluorescence que l'on peut observer sur le spectre Raman de la sidérite signale probablement l'incorporation de minéraux argileux provenant de l'argilite.
- La strate centrale est formée de magnétite et de maghémite. Elle correspond à la strate interne obtenue par polarisation anodique. Cependant, il semble que la proportion de maghémite soit plus importante à la fin de l'essai. Au potentiel de corrosion mesuré, il est possible que la magnétite $\text{Fe}^{\text{II}}_1 \text{Fe}^{\text{III}}_2 \text{O}_4$ ait pu s'oxyder partiellement en maghémite $\text{Fe}^{\text{III}}_2 \text{O}_3$.
- Enfin, une strate interne de chukanovite s'est formée. Elle n'était pas présente avant le passage au potentiel d'abandon et résulte donc du processus de corrosion qui a suivi l'arrêt de la polarisation. Son épaisseur moyenne est de 30 μm . L'acier étant resté 11 jours à l'abandon, ceci correspond à une vitesse de croissance de la chukanovite de l'ordre de 1 mm/an. Etant donnée la densité et la masse molaire de la chukanovite (3,60 g/cm³ et 206,88 g/mol [14]), ceci correspondrait à une vitesse de corrosion de 250 $\mu\text{m}/\text{an}$. Cette valeur est nettement plus réaliste que celle déduite plus haut des mesures de R_p . Elle correspond à la vitesse de corrosion susceptible d'être obtenue avec un métal nu dans un sol [15-16], ce qui confirme que la couche formée par polarisation anodique est très poreuse et n'a pratiquement pas de caractère protecteur.

A l'inverse, la couche de chukanovite formée au potentiel d'abandon semble être, vue par la microscopie optique, plutôt recouvrante et compacte. Sa formation pourrait être responsable de l'augmentation du potentiel d'abandon de l'électrode. L'autre hypothèse expliquant l'augmentation du potentiel serait d'admettre que l'oxygène, malgré la présence de la couche d'argilite et de la couche de produits de corrosion, puisse jouer un rôle d'oxydant vis-à-vis de l'acier. De larges fissures dans ces couches pourraient jouer le rôle d'un court-circuit de diffusion permettant la réduction de O_2 en des zones particulières de la surface du métal. L'oxydation observée de la magnétite en maghémite renforce cette hypothèse.

Néanmoins, l'augmentation du potentiel est beaucoup plus élevée en présence de sulfures. Ceci doit être associé au fait que la strate interne de magnétite/maghémite ne se transforme qu'en présence de sulfures. Le mécanisme que nous avons proposé (section V.2.4.), qui relie la forte augmentation du potentiel à la transformation de la magnétite, est donc conforté.

Remarque relative aux couches de produits de corrosion recouvrant les objets archéologiques ferreux issus de fouilles terrestres :

La formation d'une couche de chukanovite à l'interface avec le métal n'est pas sans rappeler les faciès de corrosion observés sur des objets archéologiques (figure V.12) notamment ceux des clous archéologiques du site de Glinet (16^{ème} siècle). En effet, la chukanovite étant métastable vis à vis de la sidérite [17], on peut penser qu'elle va se transformer au cours du temps. La couche de produits de corrosion va alors être formée d'une couche de sidérite (initialement de la chukanovite) surmontée d'une couche de magnétite,

elle-même surmontée d'une couche de sidérite comportant des éléments du milieu. Des remises en corrosion de ces clous en milieu carbonaté deutéré ont montré la formation d'une couche de chukanovite proche du métal [18]. Les deux faciès différents de corrosion peuvent s'expliquer par la croissance de la couche de produits de corrosion carbonatés proche du métal. Dans le premier cas (figure V.12 (1)), la croissance de la couche de produits de corrosion carbonatée va être relativement homogène, la couche de magnétite initialement à l'interface va alors se retrouver repoussée vers l'extérieur. Le deuxième faciès (figure V.12 (2)) pourrait provenir d'une croissance inhomogène de cette couche de chukanovite proche du métal. Cela pourrait créer des contraintes sur la couche de magnétite qui pourrait alors se disloquer en plusieurs îlots. Cette différence de croissance peut être due à une hétérogénéité métallurgique mais peut également provenir d'une hétérogénéité de la porosité de la couche de produits de corrosion. En effet, cette hypothèse implique qu'une couche de magnétite se forme lors du début de processus de corrosion mais également que cette couche est du moins partiellement poreuse. On peut supposer également que si la magnétite est reliée électriquement à l'acier, elle soit alors le siège de la réaction cathodique (cf. chapitre VI).

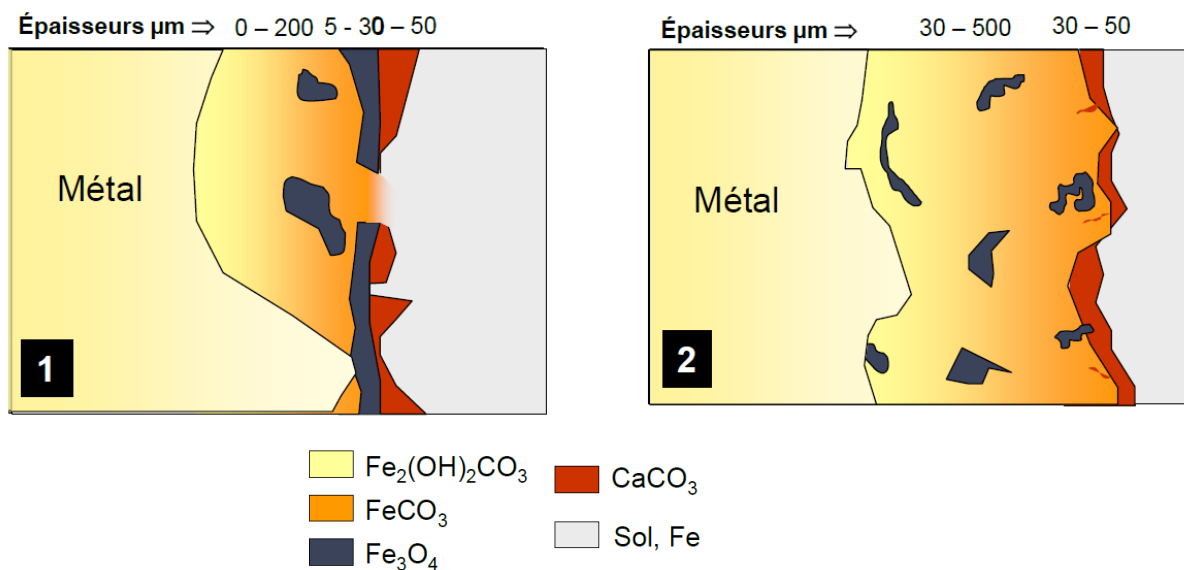


Figure V.12 : Représentations schématiques des deux faciès typiques de la couche de produits de corrosion observée sur les clous de Glinet [19]

La présence d'îlots de magnétite plus proche du métal peut également s'expliquer par la formation de magnétite après qu'une couche de produits de corrosion relativement importante se soit formée. La transformation de la chukanovite en sidérite va libérer des ions OH^- et donc faire augmenter le pH interfacial, conditions favorables à la formation de magnétite. De plus, la couche de produits de corrosion déjà formée peut entraver le transport des ions carbonates jusqu'au métal.

V.3. Expériences réalisées après une polarisation de 7 jours à 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S2 (0,01 M NaHCO_3 et 0,01 M NaCl)

V.3.1. Caractéristiques de la couche de produits de corrosion électroformée.

En préambule de cette étude, nous rappelons ici les résultats issus du chapitre IV. La figure V.13 présente des photographies des électrodes après polarisation anodique et deux spectres Raman caractéristiques.

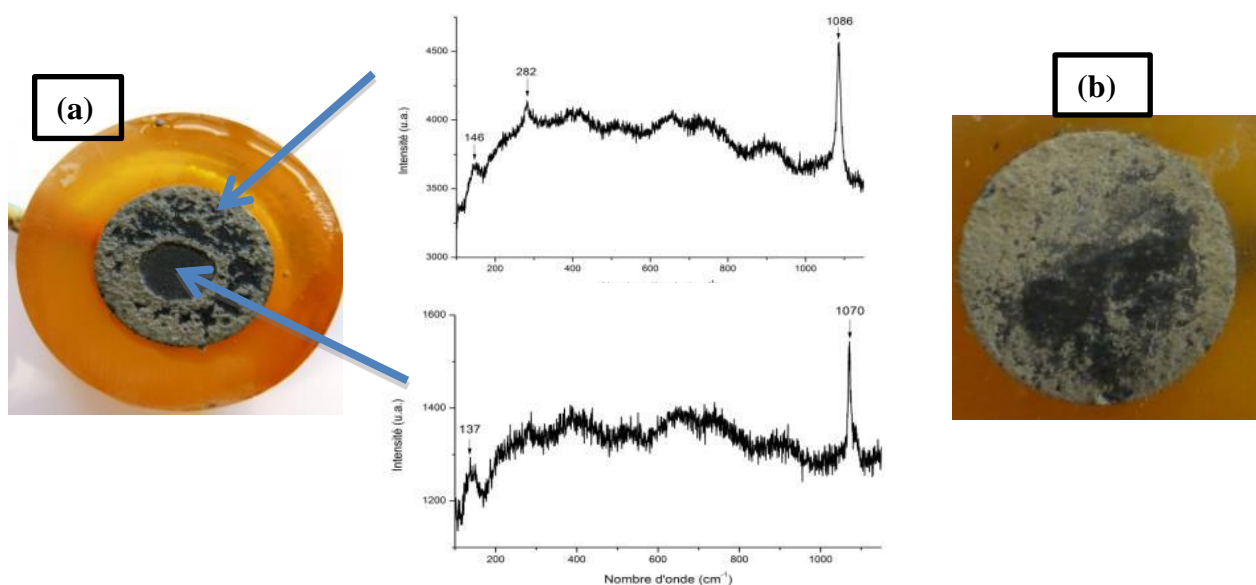


Figure IV.13 : Photographie de la surface de l'électrode à l'issue de l'expérience et spectres Raman typiques de l'analyse de cette surface : premier faciès, observé 1 fois (a), deuxième faciès observés deux fois (b).

Deux faciès de produits de corrosion différents ont été observés sur les 3 électrodes analysées. Le plus commun présentait une couche externe de sidérite ayant incorporée de l'argilite alors que le second comportait en plus une zone centrale composée de chukanovite. On retrouve en strate interne, dans tous les cas, la mackinawite et la greigite, accompagnées par la magnétite et la maghémite.

V.3.2. Evolution du système au potentiel d'abandon après ajouts de sulfures

Deux concentrations de sulfures ont été utilisées lors de l'ajout de Na_2S après la polarisation anodique : 10^{-3} M et 10^{-4} M.

La figure V.14 présente l'évolution du potentiel mesuré tout au long de l'expérience. On observe une chute du potentiel après l'arrêt de la polarisation. Le potentiel d'abandon

atteint des valeurs de l'ordre de -0,55 à -0,50 V/ESH, légèrement plus élevées que celles atteintes dans les expériences précédentes.

Bien que moins épaisse, la couche de produits de corrosion formée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ est certainement moins poreuse que la couche formée à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cela pourrait expliquer que le potentiel d'abandon soit plus élevé.

Après quelques jours dans la solution sulfurée à 10^{-3} M , le potentiel de corrosion augmente alors qu'il reste relativement constant dans la solution à 10^{-4} M en Na_2S . Ceci confirme de nouveau le lien qui existe entre l'augmentation du potentiel d'abandon et les sulfures.

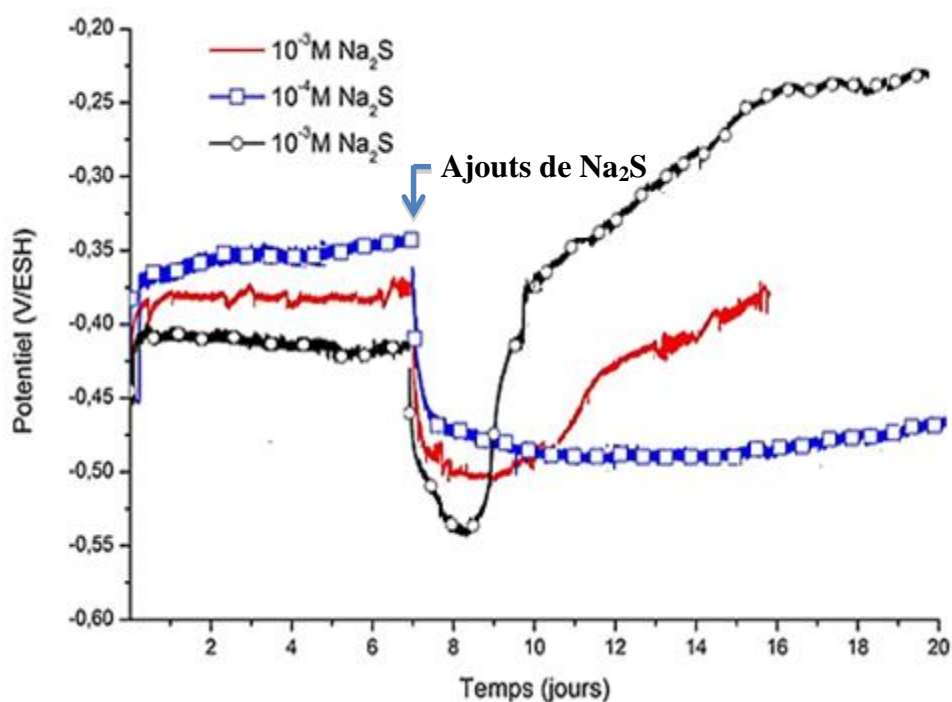


Figure V.14 : Potentiel mesuré durant la polarisation de 7 jours à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S2 80°C puis après l'arrêt de la polarisation et l'ajout de Na_2S (10^{-3} ou 10^{-4} M).

On remarque également que l'augmentation du potentiel est plus rapide que dans les expériences précédentes. La couche électroformée à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ étant probablement moins poreuse et déjà en partie constituée de sulfures de fer, le recouvrement de la surface de l'électrode par les sulfures est donc plus rapide. Par conséquent, la transformation de la magnétite débute plus tôt pour des quantités de sulfures plus faibles que dans les expériences réalisées avec une polarisation préalable de $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ceci explique pourquoi un seul ajout de 10^{-3} M de sulfures a été nécessaire ici.

Par contre, un ajout de sulfures à la concentration 10^{-4} M est insuffisant pour provoquer cette augmentation du potentiel.

A l'issue des expériences qui ont duré 20 jours, les couches de produits de corrosion ont été analysées. Examinons tout d'abord les résultats obtenus avec la concentration en sulfures la plus élevée (10^{-3} M). La strate externe s'avère inchangée, c'est-à-dire toujours composée de sidérite (et de minéraux provenant de l'argilite). En revanche, la strate interne est à présent principalement constituée de sulfures de fer (figure V.15).

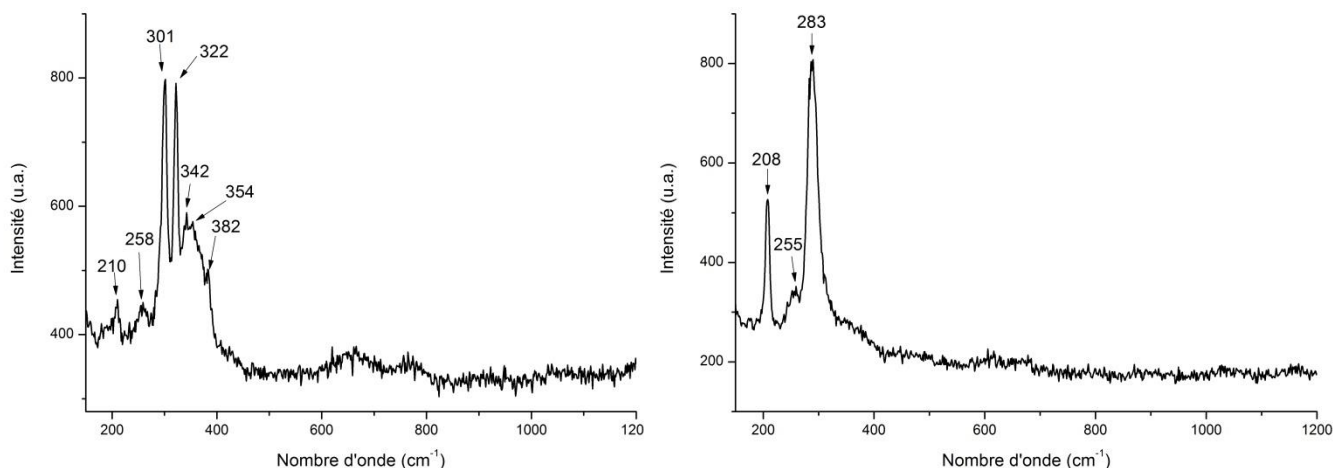


Figure V.15 : Spectres Raman typiques de la strate interne des couches de produits de corrosion après l'ajout de 10^{-3} M Na_2S

Le spectre de droite est typique de la mackinawite nanocristalline (208 et 283 cm^{-1}). Le pic à 255 cm^{-1} est attribuable à une mackinawite mieux cristallisée. Le spectre de gauche présente des pics caractéristiques de la mackinawite partiellement oxydée (210, 258, 301, 322 et 354 cm^{-1}). Les pics à 342 et 382 cm^{-1} pourraient correspondre à la pyrite.

Ceci nous montre que la magnétite préalablement formée par polarisation anodique s'est transformée en sulfures de fer.

Les analyses des essais réalisés avec une concentration en sulfures de 10^{-4} M (figure V.16) montrent la présence conjointe de sulfures de fer et de magnétite dans la strate interne proche de l'acier.

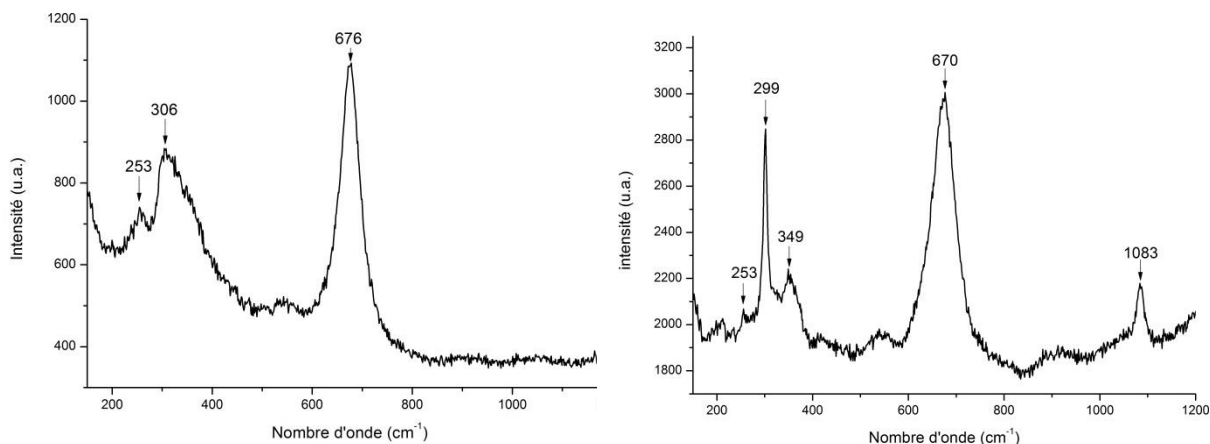


Figure V.16 : Exemples de spectres Raman observés dans la strate interne des produits de corrosion après l'ajout de 10^{-4} M Na_2S

En effet, on retrouve le principal pic de la magnétite mais également les principaux pics de la mackinawite ($253, 299 \text{ cm}^{-1}$), de la mackinawite partiellement oxydée (306 cm^{-1}) et de la greigite (356 cm^{-1}). Le pic à 1083 cm^{-1} correspond à celui de la sidérite, produit de corrosion formant la strate externe. En revanche, il est apparu difficile de déterminer si une stratification existait entre la magnétite et les sulfures de fer. Etant donné que cette couche de magnétite est poreuse, la transformation de la magnétite a probablement lieu en masse dans toute l'épaisseur de la couche.

On remarque donc que contrairement aux expériences réalisées avec 10^{-3} M de Na_2S , la magnétite est toujours présente dans la strate interne. Il est probable que la quantité de sulfures ajoutée à la solution n'est pas été suffisante pour transformer la totalité de la magnétite initialement présente. Nous avons observé que le potentiel de corrosion de l'électrode était resté relativement bas ($\approx -0,5 \text{ V/ESH}$) dans ce cas. Ceci corrobore une nouvelle fois notre hypothèse, qui attribue l'augmentation du potentiel d'abandon observé avec 10^{-3} M de Na_2S à la transformation de la magnétite induite par les sulfures. Avec la concentration de 10^{-4} M , les sulfures de fer ne recouvrent pas la totalité de la surface de l'électrode, la dissolution de la magnétite n'est que partielle et la quantité de fer(III) libéré est moindre. Les couples redox gouvernant la valeur du potentiel de corrosion sont alors toujours Fe^{2+}/Fe et H^+/H_2 .

La figure V.17 présente de nouveau l'évolution du potentiel d'une électrode polarisée 7 jours puis laissée au potentiel d'abandon avec un ajout de sulfures à la concentration de 10^{-3} M . La courbe est cette fois accompagnée des valeurs de R_p mesurées à intervalles réguliers.

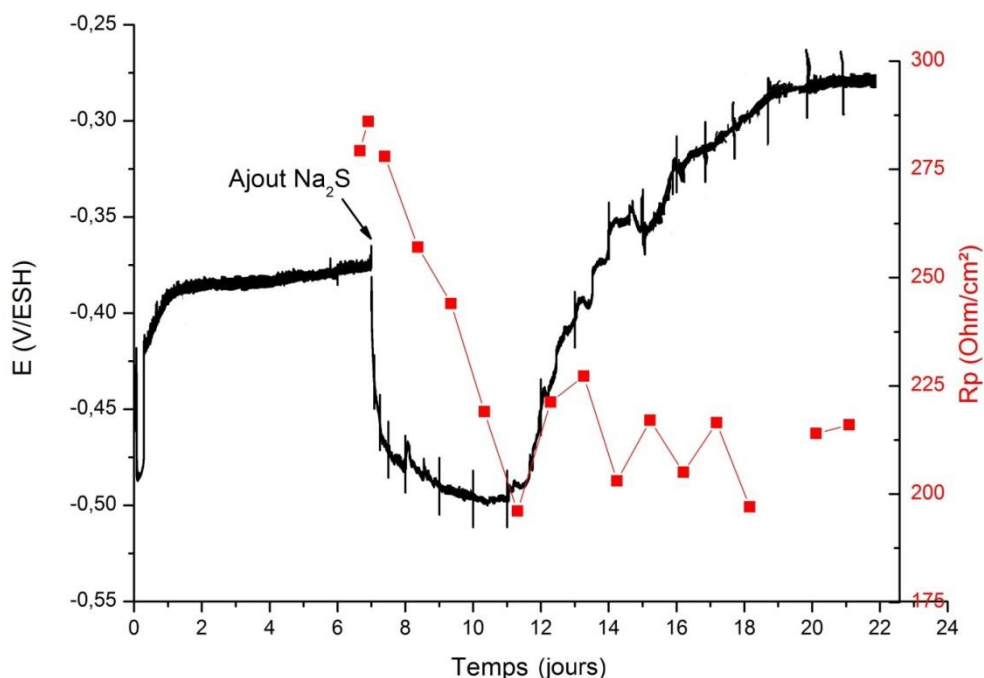


Figure V. 17 : Potentiel mesuré durant la polarisation de 7 jours à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la solution S2 à 80°C puis après l'arrêt de la polarisation et l'ajout de Na_2S (10^{-3} M).

On observe une diminution de R_p à l'issue de l'arrêt de la polarisation, baisse qui accompagne celle du potentiel d'abandon. R_p se stabilise ensuite autour d'une valeur moyenne de $210 \Omega/\text{cm}^2$, lorsque le potentiel se met à augmenter. On note que les valeurs de R_p mesurées ici sont supérieures aux précédentes. Elles restent néanmoins faibles, ce qui correspondrait à des vitesses de corrosion élevées.

A la fin de l'expérience, une mesure par spectroscopie d'impédance a été réalisée. Les résultats sont présentés via un diagramme de Nyquist sur la figure V.18.

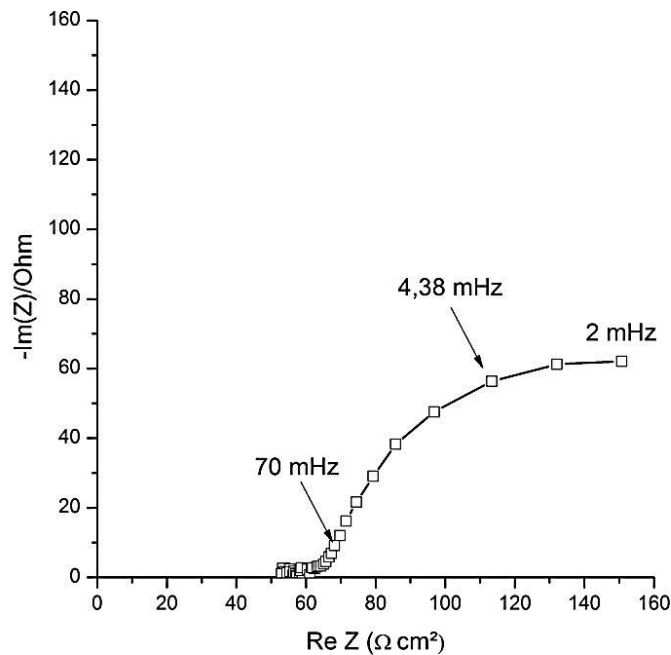


Figure V.18 : Etude par spectroscopie d'impédance réalisée à la fin de l'essai présenté sur la figure V.17.

Un tel diagramme peut être modélisé en première approche par un circuit équivalent simple, comprenant une résistance R_e , correspondant à la résistance de l'électrolyte, une seconde résistance R_t correspondant au transfert de charges et une CPE correspondant à l'inhomogénéité de la surface (cf. paragraphe II.4.3). La résistance de transfert de charges et la résistance de polarisation sont équivalentes lorsque les cinétiques des réactions anodiques et cathodiques sont toutes les deux contrôlées par le transfert de charges.

Une modélisation à l'aide du logiciel EC-Lab permet de déterminer la valeur de R_t qui s'établit à $315 \Omega \text{ cm}^2$ (soit $V_{\text{cor}} = 740 \mu\text{m/an}$). Par comparaison, la valeur de R_p mesurée 4 heures auparavant par un balayage autour du potentiel de corrosion était de $217 \Omega \text{ cm}^2$ (soit $V_{\text{cor}} = 1,08 \text{ mm/an}$). L'écart entre ces deux vitesses avoisine donc 50% (de 740 à $1,08 \mu\text{m/an}$), ce qui est significatif. Les conditions où la relation de Stern et Geary s'applique, qui

correspondent au cas où R_t et R_p sont équivalentes, ne sont donc pas réalisées dans un tel milieu confiné.

En outre, comme évoqué plus haut, si la réponse du système implique d'autres réactions électrochimiques que l'oxydation du fer et la réduction de H^+/H_2O alors les R_p (et R_t) mesurées ne peuvent pas être reliées aisément aux vitesses de corrosion.

V.4. Electrode au potentiel d'abandon à 80°C sous argilite dans la solution S2 avec ajout de 10^{-3} M Na_2S

Dans cette dernière section, nous nous intéressons au comportement de l'acier au potentiel d'abandon. Dans le premier cas, les sulfures sont présents dès le début de l'expérience. Dans le deuxième cas, les sulfures sont ajoutés 3 mois après le début de l'expérience.

V.4.1. Cas où les sulfures sont initialement présents

Cette électrode a été laissée au potentiel d'abandon durant 9 mois à 80°C sous argilite dans une solution à base de 0,01 M $NaHCO_3$ et 0,01 M $NaCl$. Le pH de cette solution a été fixée à 7 grâce à l'ajout de HCl , et Na_2S a été ajoutée ensuite pour atteindre la concentration de 10^{-3} M. La figure V.19 présente le faciès de corrosion observé à la fin de l'expérience.

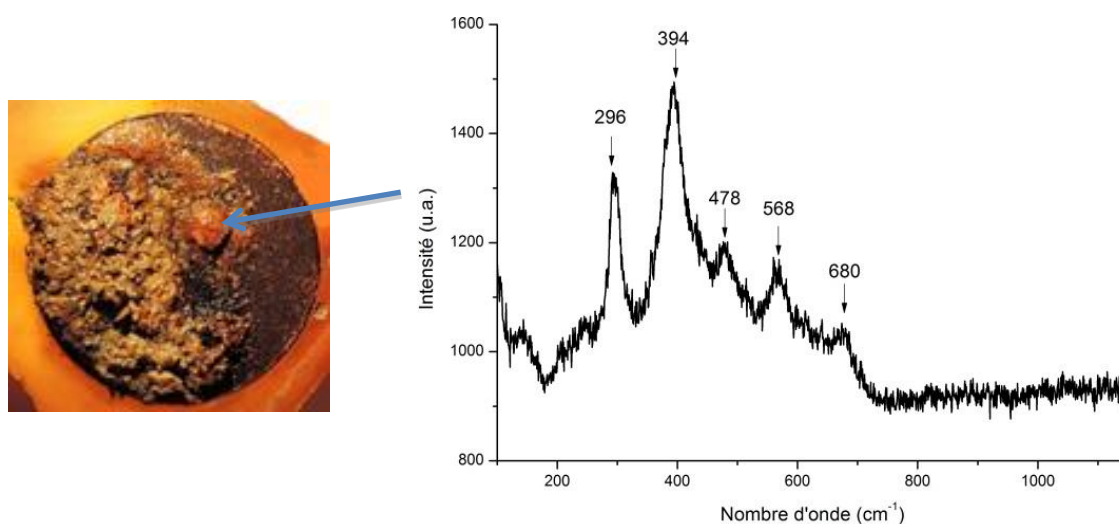


Figure V.19 : Photographie de l'électrode à l'issue des 9 mois de corrosion au potentiel d'abandon et spectre Raman typique de la couche superficielle orangée.

On note tout d'abord que l'électrode présente des zones orangées suggérant la formation d'oxyhydroxydes ferriques. Cela a été confirmé par spectroscopie Raman, comme

le montre le spectre présenté sur la figure V.19, typique de la goethite α -FeOOH. Des spectres de lépidocrocite γ -FeOOH ont également été obtenus. Cependant cette strate externe orangée est extrêmement fine et l'essentiel de la couche est constituée de composés de nature différente. Ceci suggère que la formation de ces oxhydroxydes ferriques est due à l'oxygène initialement présent dans le système. En effet, si l'électrode a été placée dans un récipient hermétiquement fermé, la solution n'a pas été désaérée au préalable et de l'oxygène était donc présent au départ. Le milieu n'est donc devenu réellement anoxique que lorsque cet oxygène a été consommé. Ce phénomène n'a pas été observé pour les expériences précédentes, plus courtes (14 jours), où pourtant la cellule n'était pas complètement fermée. Le facteur temps semble donc essentiel pour permettre cette oxydation partielle des composés de Fe(II) présents sous la couche d'argilite.

On observe également que la couche de produits de corrosion est inhomogène. Il est possible qu'une partie des produits de corrosion, peu adhérents, aient pu se détacher lors de la sortie de l'électrode. Cependant, une image en coupe de l'électrode (figure V.20) montre que sur la partie présentant la couche de corrosion la plus épaisse, la dégradation est plus marquée. Le zoom de la figure V.20 montre que dans cette zone la corrosion n'est pas parfaitement généralisée. On observe des sortes de « piquûres » larges qui tendent probablement vers la coalescence lors de leur croissance. Le trait rouge marque la surface du métal qui est très régulière là où la couche de produits de corrosion est la plus fine. L'extrapolation de cette ligne dans la zone où la couche de produits est plus épaisse permet de visualiser que la corrosion y a été plus active. Ceci suggère la présence d'une zone majoritairement cathodique et d'une zone majoritairement anodique. Dans la zone anodique où la corrosion est plus active, la couche de produits de corrosion est nécessairement plus épaisse.

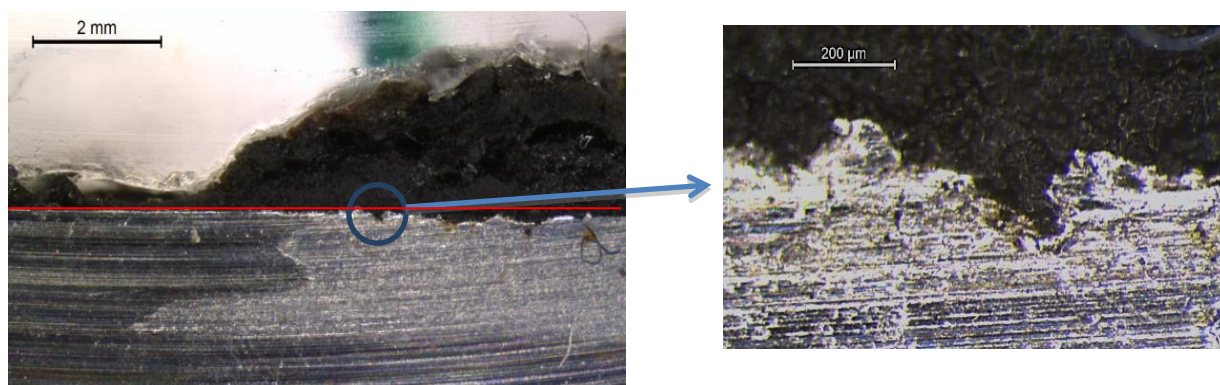


Figure V.20 : Image en coupe de l'électrode à l'issue des 9 mois de corrosion au potentiel d'abandon et zoom sur une partie présentant une corrosion plus marquée

Une analyse des produits de corrosion formés sur l'électrode a été effectuée. La figure V.21 regroupe 2 spectres Raman typiques. Rappelons que ces produits constituent l'essentiel

de la couche, les oxyhydroxydes ferriques identifiés plus haut formant une strate externe très superficielle.

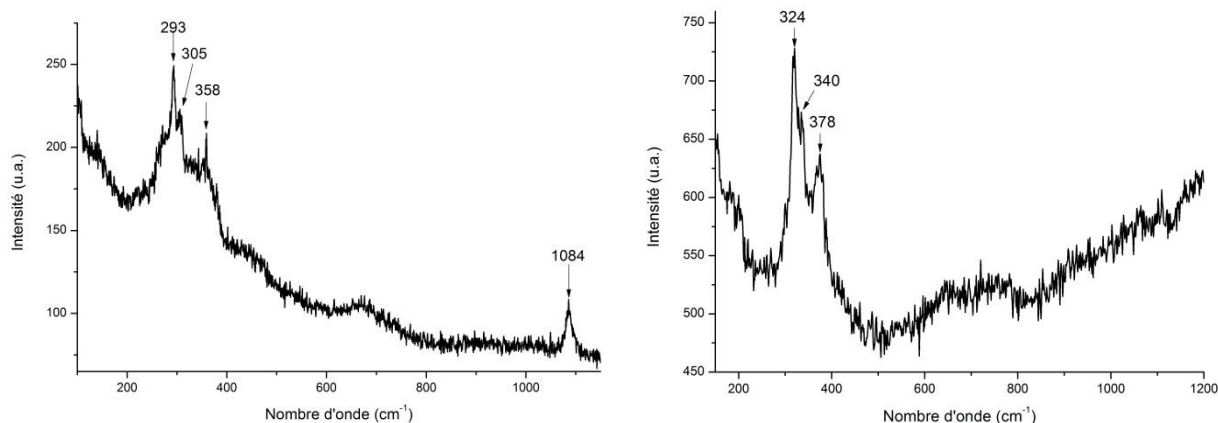


Figure V.21 : Spectres Raman typiques de la couche de produits de corrosion

Le spectre de gauche de la figure V.21 présente le principal pic de la sidérite à 1084 cm^{-1} . La sidérite est majoritaire dans la partie externe de la couche de produits de corrosion. Les autres pics correspondent à des sulfures de fer, en l'occurrence à la mackinawite partiellement oxydée ($293, 305, 358\text{ cm}^{-1}$). Le spectre de droite est quant à lui caractéristique de la pyrite ($340\text{ et }378\text{ cm}^{-1}$) et le pic à 324 cm^{-1} pourrait résulter de la présence de mackinawite partiellement oxydée. Les sulfures de fer sont majoritaires dans la partie interne, proche du métal, de la couche de produits de corrosion. Des spectres de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont également été obtenus lors de l'analyse de cette strate interne. Cependant, pour ce type de composé, une oxydation durant la coupe ou l'analyse n'est pas à exclure.

On notera que bien que l'épaisseur des produits de corrosion soit variable, aucune différence de composition de cette couche n'a été décelée. La stratification est la même que la couche soit fine ou épaisse.

Cette stratification FeS/FeCO_3 mérite réflexion. En effet, un rapport de concentrations $[\text{HS}^-]/[\text{HCO}_3^-]$ supérieur à $1/340$ est nécessaire pour que la sidérite se forme en lieu et place de la mackinawite [1]. Notre électrolyte se caractérise par un rapport $[\text{HS}^-]/[\text{HCO}_3^-]$ de $1/10$ qui est donc largement supérieur à ce seuil. Seul un appauvrissement en sulfures et/ou un enrichissement en carbonates peuvent donc permettre la formation de la sidérite. La dissolution des minéraux carbonatés (calcite notamment) à proximité de l'interface mackinawite/argilite pourrait par exemple conduire à un enrichissement local de la concentration en carbonates.

Cependant, la quantité de sulfures totale est relativement limitée (10^{-3} M dans 200 mL). On calcule que cette quantité permet la formation d'une couche de mackinawite (non poreuse) d'une épaisseur de $21\text{ }\mu\text{m}$. Cette épaisseur est en fait très faible. Il est donc très

probable que la sidérite se soit formée plus tardivement que la mackinawite, une fois le milieu globalement appauvri en sulfures. On note que cette sidérite croît sur la couche de mackinawite et non à la surface du métal.

V.4.2. Cas où les sulfures sont ajoutés après 3 mois au potentiel d'abandon

Une électrode a été laissée au potentiel d'abandon durant 3 mois dans la solution S2 à 80°C sous argilite. Le pH de cette solution a été fixé à 7 grâce à l'ajout de HCl. Au bout de ces 3 mois, une quantité de Na_2S correspondant à une concentration de 10^{-3} M a été ajoutée. L'électrode a ensuite été laissée 6 mois de plus dans ce nouveau milieu. La figure V.22 présente le faciès de corrosion observé au bout des 9 mois de corrosion et un spectre Raman typique de la surface externe de la couche de produits de corrosion.

Contrairement à ce qui a été observé pour l'électrode précédente (figs. V.20 et 21) la couche de produits de corrosion est relativement homogène. Des oxyhydroxydes ferriques ont été identifiés ici et là dans la partie la plus externe de cette couche. Cependant les analyses de la strate externe ont essentiellement révélé la présence de sidérite (figure V.21) et de minéraux présents dans l'argilite. La figure V.22 présente ainsi un spectre Raman de calcite obtenu lors de l'analyse de la surface externe de la couche minérale recouvrant le métal.

Comme observé dans la quasi-totalité des cas, la strate externe est donc principalement constituée de sidérite et incorpore des minéraux provenant de l'argilite.

La strate la plus interne de produits de corrosion est quant à elle constituée principalement de sulfures de fer. La figure V.23 présente à titre d'exemple un spectre de mackinawite obtenu dans la partie la plus proche du métal. D'autres sulfures de fer tels que la greigite Fe_3S_4 ont également été identifiés.

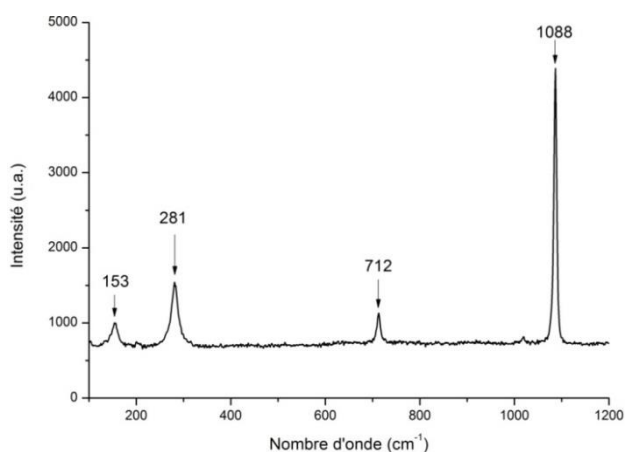


Figure V.22 : Photographie de l'électrode à l'issue des 9 mois et spectre Raman typique de la surface externe de la couche de produits de corrosion

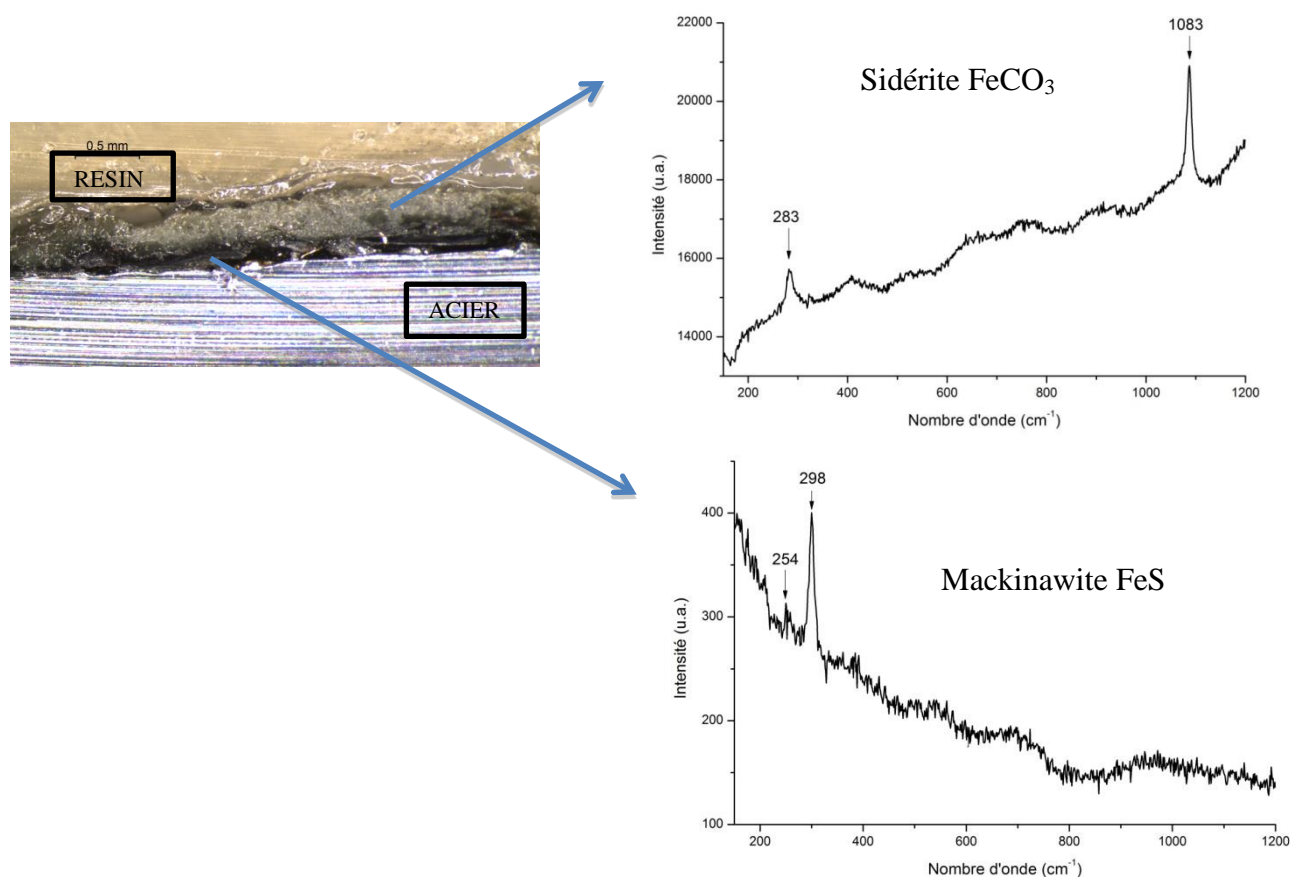


Figure V.23 : Vue en coupe au microscope optique de la couche de produits de corrosion et spectres Raman typiques des différentes couches.

Cette strate interne de sulfures de fer s'est principalement formée après l'ajout de sulfures. Une partie de la strate externe de sidérite était donc déjà probablement présente à ce moment-là. La mackinawite s'est donc formée sous la sidérite, à la surface du métal. Il semble donc que la stratification FeS/FeCO_3 soit indépendante de la chronologie de la formation des deux composés. Il est également possible qu'une strate interne de magnétite ou plus probablement de chukanovite se soit formée sous la sidérite avant l'ajout de sulfures. La formation de la chukanovite est en effet favorisée au potentiel d'abandon. Cependant, aucun de ces composés n'a été identifié à l'issue des 9 mois d'expérience. La transformation de cette éventuelle strate interne en présence des sulfures ne peut cependant pas être écartée.

La chukanovite n'a effectivement pas été observée dans ces expériences de longue durée au potentiel d'abandon en présence de sulfures. Dans les expériences précédentes (cf. section V.2.2), lorsque la chukanovite a été observée, elle formait la strate interne à l'interface métal/couche de produits de corrosion. A l'inverse, la sidérite est toujours observée en strate externe et associée à des minéraux présents dans l'argilite. Ceci suggère que la formation de la sidérite découle de mécanismes particuliers. Des analyses ont été effectuées par M. Schlegel [20] sur la sidérite ainsi formée en strate externe dans des expériences réalisées au

laboratoire souterrain sur le site de Bure. Les résultats montrent que ce composé n'est pas la sidérite stricto sensu, mais une solution solide où une partie des cations Fe^{2+} est remplacée par des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} provenant de la dissolution des minéraux carbonatés de l'argilite [21]. L'adhésion de la couche d'argilite à cette strate externe de sidérite, phénomène qui ne se produit pas pour la chukanovite, pourrait ainsi résulter d'une croissance épitaxiale de la sidérite sur les restes des cristaux de calcite CaCO_3 et/ou de dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ en cours de dissolution. Cette hypothèse permet d'expliquer pourquoi le fer(II) dissous ayant migré au travers de la couche de produits de corrosion vers l'argilite se retrouve principalement sous forme de sidérite. A l'inverse, à la surface du métal, le fer(II) dissous issu de l'oxydation du fer tend préférentiellement à s'associer aux ions OH^- produits par la réduction de $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ et aux ions carbonate présents pour former la chukanovite.

Synthèse du chapitre V

Les résultats obtenus sont complexes et leur interprétation est délicate. Néanmoins ils démontrent qu'une source de sulfures pourrait avoir des effets importants sur le comportement du système de corrosion constitué par le métal et la couche de produits préalablement formée.

Dans tous les cas, la formation d'une couche de sulfures de fer au contact du métal a été observée. Cette couche se forme selon deux mécanismes différents, qui ne s'excluent pas mutuellement. Tout d'abord, FeS peut précipiter à l'interface métal/couche de produits de corrosion à partir des ions Fe^{2+} issus de la dissolution du métal. Ce premier mécanisme implique que l'ensemble de la couche de produits de corrosion préalablement formée soit suffisamment poreuse pour permettre aisément le transport des espèces sulfures dissoutes vers la surface du métal. Deuxièmement, FeS peut se former suite à une transformation de la strate interne de magnétite sous l'effet des sulfures de fer. Même pour des concentrations en sulfures modérées (10^{-3} M), FeS constitue la phase stable vis-à-vis de la magnétite. (Cependant, l'ajout de sulfures de fer à des concentrations plus basses (10^{-4} M) n'entraîne pas la transformation complète de la magnétite en sulfures de fer). Le même raisonnement s'applique aussi à une strate interne de chukanovite. Pour ce second mécanisme, il suffit que la strate externe, constituée de sidérite incorporant de l'argilite, soit poreuse et permette le transport des sulfures jusqu'à la strate interne réactive.

Les vitesses de corrosion déterminées à partir de mesures de résistance de polarisation sont extrêmement élevées et paraissent irréalistes. En l'absence de sulfures, nous avons pu estimer par la mesure de l'épaisseur de la couche de chukanovite formée une vitesse de corrosion de l'ordre de 250 $\mu\text{m}/\text{an}$ qui est compatible avec une vitesse de corrosion pour un métal nu dans un sol. La relation de Stern et Geary reliant R_p et vitesse de corrosion ne s'applique donc probablement pas ici. Par ailleurs, nous suspectons que les phénomènes associés à la transformation de la magnétite en FeS en présence de sulfures participent à la réponse électrochimique du système, notamment parce que le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est nécessairement engagé, la magnétite contenant 66% de Fe(III) tandis que la mackinawite est

un composé purement Fe(II). Cette hypothèse est issue des mesures du potentiel d'abandon, qui atteint des valeurs trop élevées pour que H^+/H_2O soit le seul oxydant impliqué. Notons que l'action d'un autre oxydant tel que Fe(III) contribue nécessairement à accroître les vitesses de corrosion.

En conclusion, une source de sulfures localisée est effectivement susceptible d'induire des modifications locales importantes de la couche de produits de corrosion protégeant le métal. La présence de sulfures n'induit pas nécessairement par elle-même des vitesses de corrosion significativement plus élevées que celles propres au milieu, mais les modifications locales importantes susceptibles de se produire pourraient générer des piles de corrosion, c'est-à-dire des couplages galvaniques entre des zones du métal recouvertes de composés de natures différentes. De tels couplages peuvent être favorisés par la formation des sulfures de fer, conducteurs électroniques.

Références

- [1] J.A. Bourdoiseau, Thèse, Université de La Rochelle, 2011.
- [2] M. Libert, L. Esnault et D. Feron. Biocorrosion en conditions de stockage géologique de déchets radioactifs. *Matériaux & Techniques* 99 (2011) 581–589.
- [3] T. Nishimura, J. Dong, Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media. *Journal of Power and Energy Systems* 3 (2009) 23.
- [4] Ph. Refait, J.A. Bourdoiseau, M. Jeannin, D.D. Nguyen, A. Romaine, R. Sabot. Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions. *Electrochimica Acta* 79 (2012) 210–217.
- [5] D. Neff, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2003.
- [6] M. Gao, X. Pang, K. Gao. The growth mechanism of CO_2 corrosion product films. *Corrosion Science* 53 (2011) 557–568.
- [7] P. Bénézech, J.L. Dandurand, J.C. Harrichoury. Solubility product of siderite ($FeCO_3$) as a function of temperature (25-250°C). *Chemical Geology* 265 (2009) 3–12.
- [8] J Chivot. Fonctions thermodynamiques, diagramme de solubilité, diagramme E-pH des systèmes Fe- H_2O , Fe- CO_2 - H_2O , Fe-S H_2O , Cr- H_2O et Ni- H_2O en fonction de la température. Collection Sciences et techniques, Matériaux, Publication Andra (2004).
- [9] A. Anderko and P. J. Shuler. A computational approach to predicting the formation of iron sulfide species using stability diagrams. *Computers & Geosciences* 23 (1997) 647-658.
- [10] Liane G. Benning, Rick T. Wilkin, H.L. Barnes Reaction pathways in the Fe-S system below 100°C. *Chemical Geology* 167 (2000) 25–51.
- [11] E.B. Hansson, M.S. Odziemkowski, R.W. Gillham. Formation of poorly crystalline iron monosulfides: Surface redox reactions on high purity iron, spectroelectrochemical studies. *Corrosion Science* 48 (2006) 3767–3783.

[12] Brent W.A. Sherar, Peter G. Keech, David W. Shoesmith. The Effect of Sulfide On Carbon Steel Corrosion In Anaerobic Near-Neutral Saline Solutions. *NACE Corrosion/12 Conference*, paper n° 1072, (2012).

[13] D. Rickard, G.W. Luther III, Chemistry of iron sulfides. *Chemical Review* 107 (2007) 514-562.

[14] Pekov, I.V. , Perchiazzi, N., Merlino, S., Kalavchev, V.N., Merlini, M., Zadov, A.EChukanovite, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino. *European Journal of Mineralogy* 19 (2007) 891-898.

[15] M. Barbalat, L. Lanarde, D. Caron, M. Meyer, J. Vittonato, F. Castillon, S. Fontaine, Ph. Refait. Electrochemical study of the corrosion rate of carbon steel in soil: Evolution with time and determination of residual corrosion rates under cathodic protection. *Corrosion Science* 55 (2012) 246-253.

[16] Ismail A.I.M., El-Shamy A.M., Engineering behavior of soil materials on the corrosion of mild steel. *Applied Clay Science* 42 (2009) 356-362.

[17] I. Azoulay, C. Rémazeilles, Ph. Refait. Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media. *Corrosion Science* 58 (2012) 229–236.

[18] M. Saheb, D. Neff, L. Bellot-Gurlet and P. Dillmann. Raman study of a deuterated iron hydroxycarbonate to assess long-term corrosion mechanisms in anoxic soils. *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 1100–1108.

[19] D. Neff, P. Dillmann, F. Mercier, S. Gin, J.P. Gallien, E. Foy, E. Vega, C. Bataillon. A. Michelin, M. Saheb, H. Badet, E. Drouet, Y. Léon, L. Gentaz, E. Burger, S. Grousset Caractérisation des interfaces acier/argile -Apport des analogues archéologiques, journées du GL-VFA, 28 mai 2014.

[20] M. Schlegel, C. Blanc, C. Bataillon, F. Martin, E. Foy, N. Caron, S. Necib, Y. Linard, F. Brucker, M. Borrull. Microscale characterization of steel corrosion: from steel-clay interface to steel clay interface. Journées du GL-VFA, 28 mai 2014.

[21] M. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Pret, E. Foy. Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water-Saturated Conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1503-1508.

Chapitre VI : Corrosion galvanique

VI.1 Introduction

Pour qu'un phénomène de corrosion galvanique se produise trois conditions sont nécessaires :

- Le système comprend deux matériaux conducteurs différents ou un même matériau placé dans des conditions différentes. Dans le milieu considéré, le métal dont le potentiel de corrosion est le plus bas est dit le moins « noble ».
- Les deux matériaux (ou les différentes zones du même matériau) doivent être reliés électriquement.
- Les deux matériaux (ou les différentes zones du même matériau) doivent être plongés dans le même électrolyte.

Ce phénomène est largement utilisé à des fins bénéfiques dans les cas de la protection cathodique, puisque si la corrosion du métal le moins noble est accélérée par le couplage galvanique, celle du métal le plus noble est ralentie.

La corrosion galvanique peut également concerner deux zones d'un même métal placées dans des conditions différentes. De plus, si des produits de corrosion conducteurs sont en contact avec la surface du métal, des phénomènes de couplage peuvent se produire entre les régions recouvertes par ces produits et les zones non recouvertes ou recouvertes par des couches poreuses de produits différents.

En conditions réelles, des produits de corrosion différents ou des conditions différentes peuvent être présents sur une même surface d'acier mais la mesure du couplage qui en résulte s'avère difficile. C'est pourquoi deux électrodes dissociées ont été utilisées puis reliées électriquement. Ainsi une mesure du courant galvanique passant entre les deux électrodes est beaucoup plus aisée. La figure VI.1 schématise le montage utilisé.

Le principe consiste à relier les deux électrodes avec un potentiostat en mode ZRA (zero resistance ammeter c'est-à-dire ampèremètre à résistance nulle). Ce mode permet de mesurer le courant passant entre les deux électrodes (I) et le potentiel mixte des deux électrodes (E_{mixte}) relativement à une référence.

ZRA: Zero Resistance Ammeter

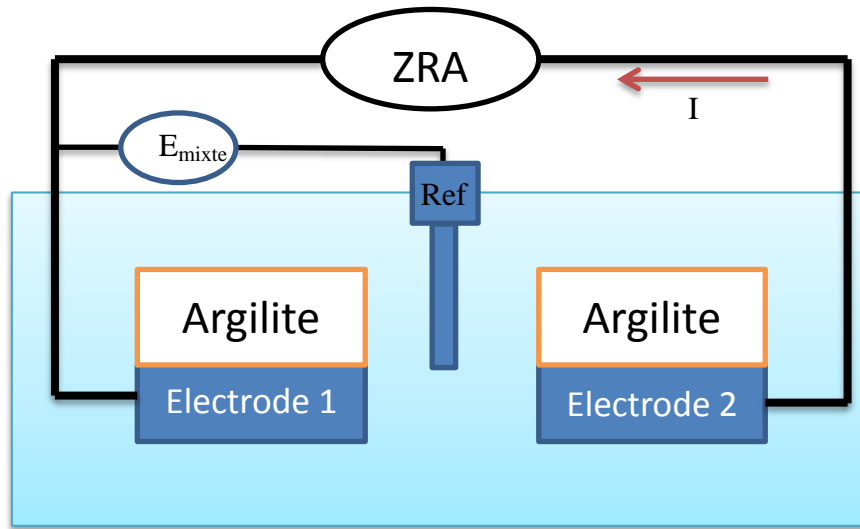


Figure VI.1 : Schéma de principe des expériences de couplage galvanique.

La première expérience présentée dans cette partie illustre le cas d'une hétérogénéité de milieu entre les deux électrodes, l'une étant sous argilite et l'autre dans la solution.

VI.2. Couplage entre une électrode recouverte d'argilite et une électrode nue

La solution utilisée pour l'étude de ce couplage est la solution S2 (0,01 M NaHCO_3 et 0,01 M NaCl , pH ajusté à 7) utilisée précédemment. La température est fixée à 80°C . Les surfaces des deux électrodes sont identiques et valent chacune 2 cm^2 . Cette expérience pourrait correspondre aux premiers temps de l'entreposage des déchets radioactifs où des conditions oxydantes vont prévaloir.

La figure VI.2 illustre le principe de cette expérience et la figure VI.3 montre l'évolution du potentiel mixte et de la densité de courant galvanique au cours du temps. L'expérience a été stoppée après 96 heures.

Le courant galvanique circulant entre les deux électrodes est exprimé ici en densité de courant ($S = 2\text{ cm}^2$). On observe qu'il se stabilise autour de $40\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, l'électrode sous argilite étant l'anode et l'électrode nue la cathode. Ce courant provient en grande partie de la création d'une pile d'aération différentielle entre les deux électrodes. Le transport d'oxygène est gêné par la couche d'argilite alors que pour atteindre l'électrode nue l'oxygène n'a qu'à diffuser à travers la solution. Cela confirme nos résultats antérieurs, qui montrent que les produits de corrosion se forment sous la couche d'argilite (rouille verte, sidérite,

chukanovite...) sont des produits réactifs vis-à-vis de O_2 et caractéristiques de conditions anoxiques ou du moins pauvres en oxygène (cf. chapitres III et IV et également les références [1,2]).

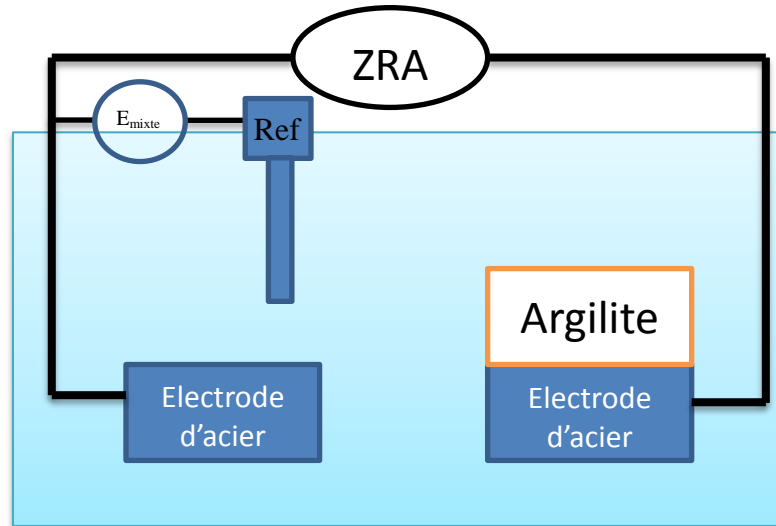


Figure VI.2 : Représentation schématique du montage.

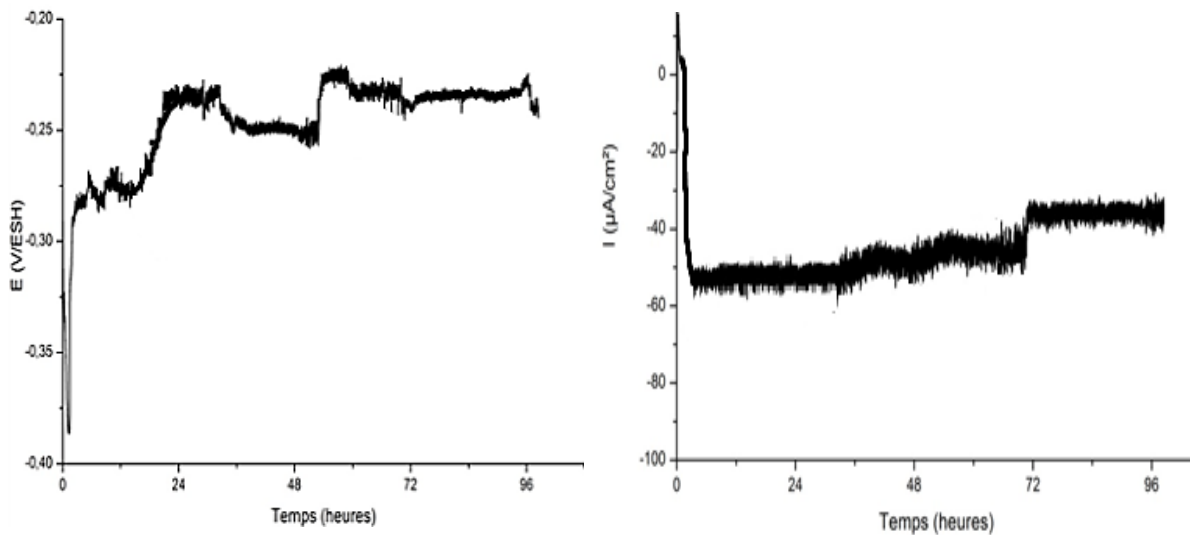


Figure VI.3 : Potentiel mixte (à gauche) et densité de courant galvanique (à droite) résultant du couplage entre une électrode nue et une électrode recouverte d'argilite dans la solution S2 à 80°C.

Le potentiel mixte observé est voisin de -0,22 V/ESH. Il est nettement plus élevé que le potentiel de corrosion d'une électrode sous argilite seule ($E_{cor} \approx -0,60$ V/ESH). Ce potentiel élevé est caractéristique de conditions aérées (réduction du dioxygène sur la cathode).

La figure VI.4 montre l'aspect des deux électrodes à l'issue de l'expérience. L'électrode recouverte d'argilite lors du couplage se caractérise par une couche de produits de corrosion constituée d'une strate externe blanche et d'une strate interne noire. L'analyse Raman (spectres non présentés) montre que ces produits sont similaires à ceux formés dans la même solution après une polarisation anodique de 7 jours à 20 ou 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (chapitre IV et référence [1]), densités de courant similaires à celle induite ici par le couplage galvanique. La strate externe est ainsi principalement constituée de sidérite tandis que la strate interne est principalement constituée de sulfures de fer, la greigite Fe_3S_4 étant majoritaire, accompagnés de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Rappelons que les espèces sulfures, à l'origine de la formation des sulfures de fer observés sur l'acier, proviennent probablement de la dissolution de la pyrite présente dans l'argilite.



Figure VI.4 : Photographies de la surface des deux électrodes après couplage (à gauche se trouve l'électrode qui était recouverte d'argilite, à droite l'électrode initialement nue).

La couche de produits de corrosion recouvrant l'électrode nue s'est également avérée constituée de deux strates principales. La strate externe est constituée de goethite $\alpha\text{-FeOOH}$, un oxyhydroxyde ferrique ne pouvant se former qu'en présence de O_2 alors que la couche interne est majoritairement constituée de magnétite. La sidérite a aussi été détectée ponctuellement dans cette strate interne.

VI.3. Couplage entre une électrode de magnétite et une électrode d'acier

L'essai consistait à déterminer l'importance du couplage galvanique entre une électrode de magnétite et une électrode nue. La magnétite est en effet le principal produit de corrosion conducteur électronique attendu sur les surconteneurs en acier. Elle a également été observée quasi systématiquement sur les échantillons MCO [3] et dans nos expériences de polarisation anodique d'électrodes d'acier sous argilite à 80°C (chapitre 4 et référence [1]).

La magnétite présente la particularité d'être semi-conductrice et se caractérise par une faible résistivité, seulement trois à quatre fois supérieure à celle du fer métallique [4]. Conducteur électronique, la magnétite est donc susceptible de jouer le rôle de cathode, siège des réactions de réduction de l'eau ou de l'oxygène dissous. Différents travaux [5-10] ont déjà montré qu'une corrosion galvanique pouvait se produire entre l'acier et la magnétite mais dans des conditions différentes de celles de l'entreposage des déchets radioactifs. La magnétite possédant un potentiel d'abandon plus élevé que l'acier, elle sera alors le principal siège de la réduction, comme l'illustre la figure VI.5.

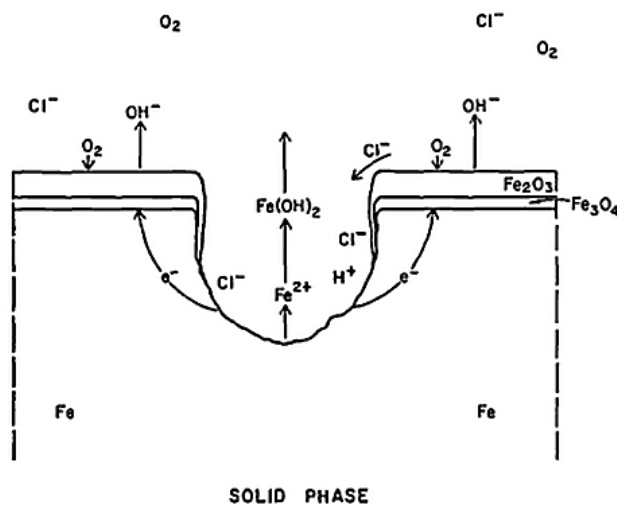


Figure VI.5 : Schéma présentant un phénomène de corrosion galvanique se produisant entre une zone de métal non recouverte et le reste de la surface recouverte d'oxydes conducteurs [5].

Le rapport des surfaces entre la magnétite et l'acier va donc jouer un rôle primordial sur l'ampleur du phénomène. En effet, la quantité d'électrons échangés lors de la réaction anodique étant la même que pour la réaction cathodique, si la surface anodique S_a est très petite vis-à-vis de la surface cathodique S_c (soit $S_c \gg S_a$), la densité de courant anodique peut alors être grande. En revanche, si $S_c \ll S_a$, le couplage aura des effets peu importants et le phénomène sera assimilable à une condition généralisée. Dans la suite, le rapport S_c/S_a de la surface cathodique sur la surface anodique sera noté R . Plus ce rapport R est élevé plus les risques de corrosion localisée sont grands.

VI.3.1. Caractérisation de l'électrode de magnétite utilisée lors des couplages

L'électrode de magnétite a été élaborée à partir d'un fragment d'une couche de produits de corrosion formée sur une infrastructure en acier au carbone du site de Donges du Grand Port Maritime de Nantes-Saint Nazaire. Ce fragment a été caractérisé par μ -spectroscopie Raman et diffraction des rayons X (DRX), comme l'illustrent les figures VI.6 et VI.7. Il a ensuite été relié à un fil électrique et enrésiné de sorte qu'une électrode de surface active plane et d'aire connue ($1,1 \text{ cm}^2$) soit constituée (figure VI.6). La surface active a ensuite été polie avec du papier au carbure de silicium jusqu'au grade 600 (granulométrie de $25 \mu\text{m}$).

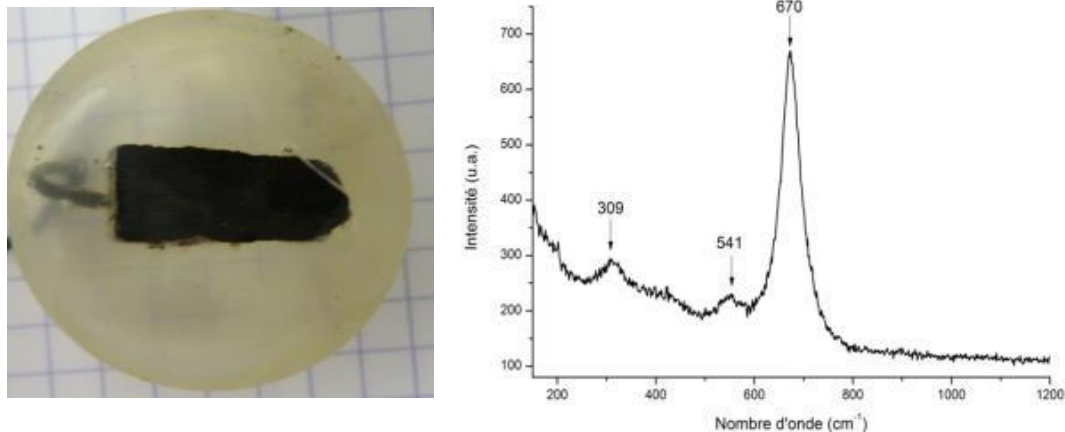


Figure VI.6 : Photographie de l'électrode de magnétite réalisée et exemple de spectre Raman obtenu lors de l'analyse de sa surface.

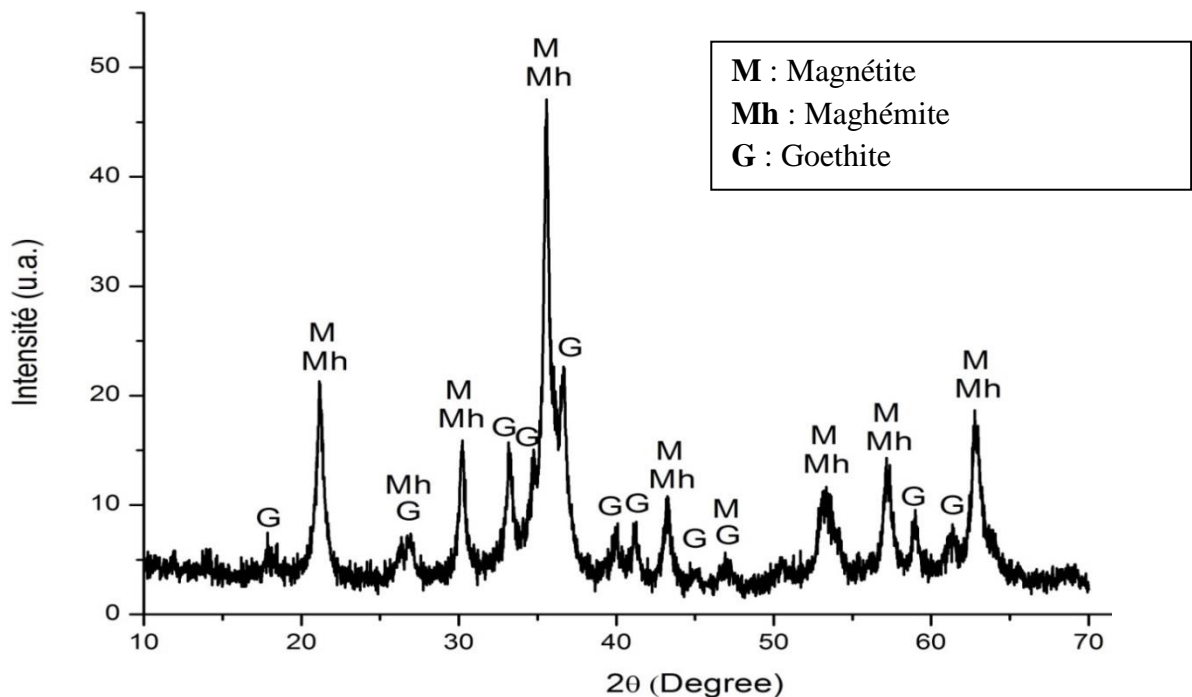
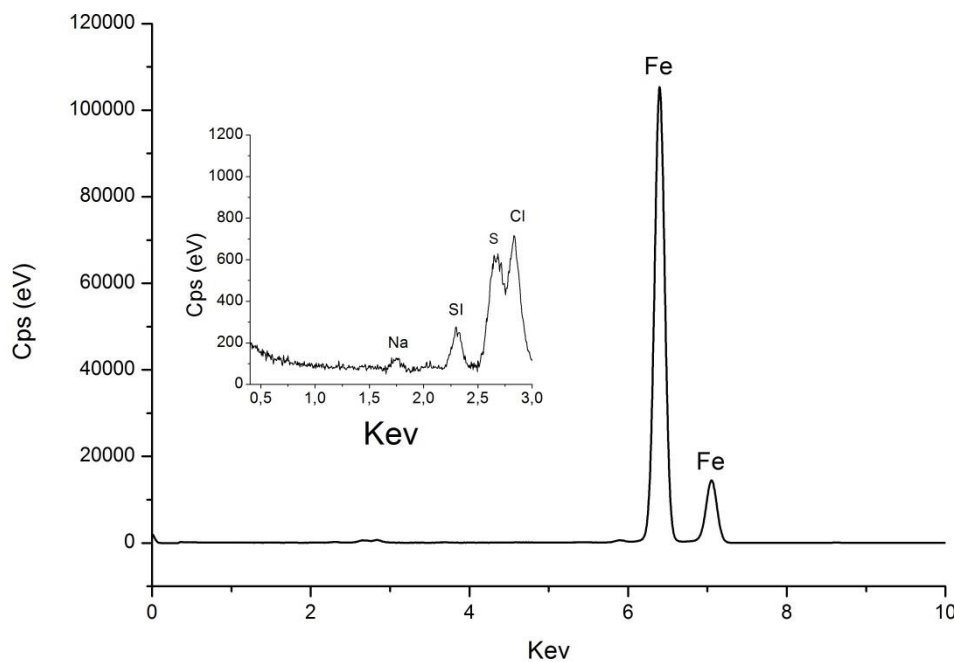


Figure VI.7 : Analyse par DRX de la surface de l'électrode de magnétite.
Diffractomètre Bruker-AXS D8 avance, radiation $\text{CuK}\alpha$.

L'analyse par μ -spectroscopie Raman a révélé la présence de magnétite Fe_3O_4 de façon très majoritaire, mais la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a également été identifiée ponctuellement. L'analyse par DRX montre également la présence de goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ à la surface de l'électrode mais l'acquisition du diffractogramme est relativement longue (1h30) et la magnétite a pu s'oxyder à l'air lors de l'analyse. Par ailleurs, la goethite est un produit de corrosion possédant une résistivité importante, considérée à ce titre comme un produit de corrosion isolant [4-5]. La goethite ne peut donc pas contribuer à l'apparition d'une corrosion galvanique et sa présence sur l'électrode de magnétite n'aura donc pas d'incidence sur les phénomènes étudiés. Elle peut cependant réduire la surface active de l'électrode.

Une analyse élémentaire de la surface de l'électrode de magnétite a été effectuée par μ -fluorescence X (figure VI.8). Le fer est largement majoritaire, l'oxygène étant un élément trop léger pour être quantifié par cette technique. Les éléments sodium et chlore sont également présents en petite quantité. Cet échantillon provenant du milieu marin, il est probable que du sel (NaCl) ait pu être incorporé dans les porosités de la couche de magnétite. Les éléments Mn et S peuvent en partie provenir de l'acier qui s'est corrodé. Cependant, le quartz (sable) et les ions sulfate sont probablement la source prépondérante des éléments Si et S.



éléments	Fe	Si	Na	Cl	Mn	S
% atomique	92.47	2.95	2.41	1.85	0.29	0.04

Figure VI.8 : Exemple d'un pointé réalisé par fluorescence X, spectre obtenu et résultats quantitatifs déduits.

VI.3.2. Couplage entre la magnétite et l'acier en conditions aérées à 25°C

Pour cette première expérience, les deux électrodes ont été placées dans la solution S2 (0,01 M NaHCO_3 , 0,01 M NaCl , pH = 7) et la température a été fixée à 25°C. Les électrodes ne sont pas recouvertes d'argilite. Nous sommes ici dans le cas d'un rapport de surfaces $R = S_c/S_a = 0,55$, pour lequel un risque de corrosion localisée est plutôt faible puisque $S_c < S_a$.

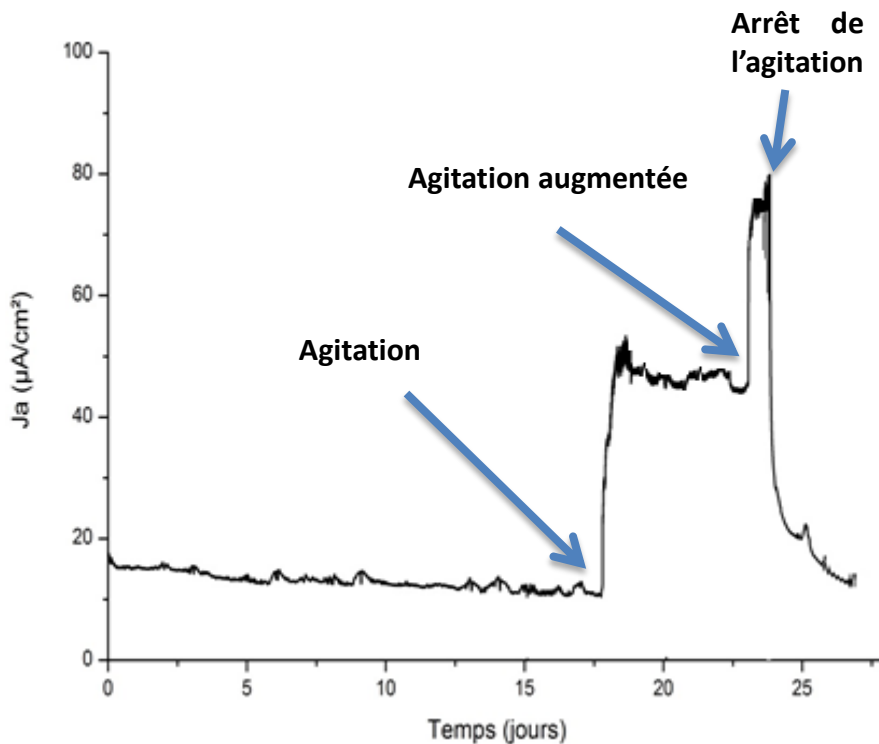


Figure VI.9 : Courant galvanique mesuré entre une électrode de magnétite de 1,1 cm^2 et une électrode d'acier de 2 cm^2 dans la solution S2 à 25°C.

La densité de courant anodique s'établit initialement à environ 18 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ mais baisse au cours du temps pour être mesurée à 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (équivalant à $V_{\text{cor}} \approx 140 \mu\text{m}/\text{an}$) au bout de 18 jours. Cette baisse du courant est probablement liée à la formation d'une couche de produits de corrosion sur l'électrode d'acier. Cette couche épaisse est clairement visible sur la photographie de l'électrode à la fin du couplage (Figure VI.10). Une partie de la surface de l'électrode de magnétite a également pu s'oxyder en goethite ou lépidocrocite. Un tel phénomène pourrait ainsi réduire la surface cathodique ou du moins entraver le transport de l'oxygène jusqu'à la surface réactive.

Une agitation modérée de la solution à l'aide d'un agitateur magnétique (200 tr/min) entraîne une brusque augmentation de la densité de courant galvanique qui se stabilise autour de 45 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cette montée du courant est attribuable à la quantité d'oxygène disponible à la surface de la magnétite qui augmente grâce à l'agitation de la solution. On peut noter

également que la densité de courant est moins stable après agitation, ce qui est lié au type d'agitation mécanique par barreau magnétique utilisé qui pourrait arracher des fragments de la couche de produits de corrosion, avec réactivation de la surface sous-jacente, ou engendrer un phénomène de transport non homogène du dioxygène vers la surface. Une agitation plus rapide (600 tr/min) de la solution entraîne également une augmentation du courant galvanique. Ceci indique que la réduction de l'oxygène, contrôlée par la diffusion, est la réaction limitante du couplage. Un arrêt de l'agitation entraîne une chute rapide du courant.



Figure VI.10 : Photographie de l'électrode à l'issue du couplage.

L'analyse de l'électrode d'acier à l'issue du couplage a révélé la présence d'une couche externe composée de goethite et de lépidocrocite. La couche plus proche du métal était quant à elle constituée de magnétite.

VI.3.3. Analyse locale du couplage magnétite acier en condition aérée.

La technique d'imagerie électrochimique par sonde vibrante (SVET) a été utilisée pour étudier plus finement le couplage galvanique entre l'acier et la magnétite. Une électrode comportant une surface de magnétite et une surface d'acier a été conçue spécifiquement pour cette expérience. Les deux surfaces sont reliées électriquement par un fil de cuivre. La surface de magnétite est de 0,75 cm² alors que la surface d'acier de 0,132 cm². Ce cas est donc défavorable car la surface anodique est beaucoup plus petite que la surface cathodique, avec $R = S_c/S_a = 5,7$. L'essai a été effectué dans la solution S2 à 25 °C en condition aérée. La μ -sonde du SVET est située à une distance moyenne de la surface de l'échantillon de 200 μ m et l'amplitude de vibration, selon la normale à la surface, est de 30 μ m. La mesure de l'activité électrochimique a été réalisée tous les 20 μ m le long de l'axe x et tous les 27 μ m le long de l'axe y.

La figure VI.11 présente la zone analysée (cadre bleu) et la cartographie de l'activité électrochimique correspondante.

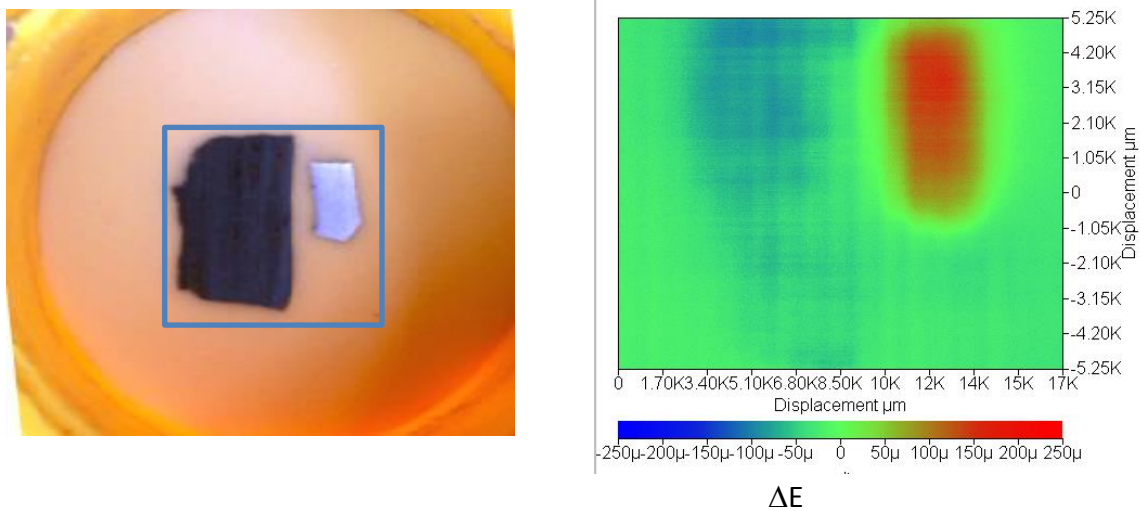


Figure VI.11 : Photographie de l'électrode utilisée montrant la zone analysée (cadre bleu) et cartographie de l'activité électrochimique correspondante. $S_{\text{magnétite}} = 0,75 \text{ cm}^2$, $S_{\text{acier}} = 0,132 \text{ cm}^2$, distance de travail : $200 \mu\text{m}$.

Les zones anodiques (en rouge) et cathodiques (en bleu) sont clairement mises en évidence. Comme attendu, l'acier est anode alors que la magnétite est cathode.

On remarque tout d'abord que l'activité anodique sur l'acier est relativement homogène alors que l'activité mesurée sur la magnétite est plus hétérogène. En effet, l'activité cathodique est plus importante sur la partie de la magnétite proche de l'acier alors qu'elle est beaucoup plus faible lorsque l'on s'éloigne de l'acier. On peut donc penser que ce phénomène se reproduirait dans le cas où une zone recouverte de magnétite de grande taille serait en couplage avec une petite zone d'acier. L'activité cathodique serait probablement très élevée sur une zone proche de l'anode et s'atténuerait avec la distance. Ceci est dû à la résistivité de la solution.

VI.3.4. Couplage magnétite / acier sous une couche d'argilite

La solution S2 est de nouveau utilisée. La surface de magnétite est de $1,1 \text{ cm}^2$ alors que la surface d'acier nu est de 2 cm^2 . Le rapport S_c/S_a de la surface cathodique sur la surface anodique vaut donc 0,55. Les deux électrodes sont recouvertes d'une couche d'argilite de 5 mm d'épaisseur.

Comme le montre la figure VI.12 relative à une expérience effectuée à 25°C, un courant galvanique s'établit entre la magnétite et l'électrode d'acier nue. Il se stabilise autour de 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (densité de courant au niveau de l'électrode d'acier).

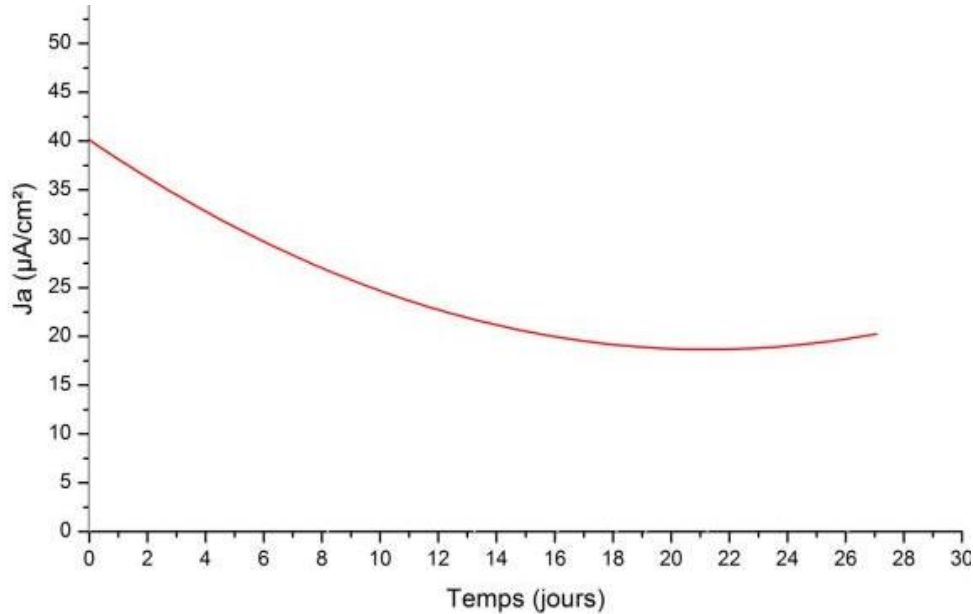


Figure VI.12 : Densité de courant galvanique anodique résultant du couplage entre une électrode de magnétite de 1,1 cm^2 et une électrode d'acier S235 de 2 cm^2 dans la solution S2 à 25°C.

Comme attendu, la magnétite devient la cathode et l'électrode nue l'anode. On notera que l'effet du couplage est plus important sous argilite qu'en condition aérée (cf. fig. VI.9). Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à cette observation :

- La couche de produits de corrosion se formant sur l'acier en conditions aérées pourrait être plus protectrice.
- La magnétite tend à s'oxyder en condition aérée où elle a donc pu se recouvrir d'une couche d'oxyhydroxydes de Fe(III) isolants qui augmente la résistance du circuit et/ou entrave le transport de l'oxygène. D'ailleurs des produits de corrosion à base de fer(III) (maghémite, goethite et lépidocrocite) ont été identifiés sur l'électrode de magnétite.

La seconde hypothèse paraît la plus probable et joue probablement le rôle le plus important dans le phénomène. Estimer l'importance de la première hypothèse nécessiterait des investigations complémentaires.

Le courant galvanique mesuré lors d'une expérience effectuée à 80°C (figure VI.13) s'avère beaucoup plus fort que celui observé à 25°C. Cependant, le temps de couplage est relativement court puisqu'il n'est que de 4 jours et le courant diminue relativement

rapidement. Le courant galvanique varie ainsi de $140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant ces 4 jours.

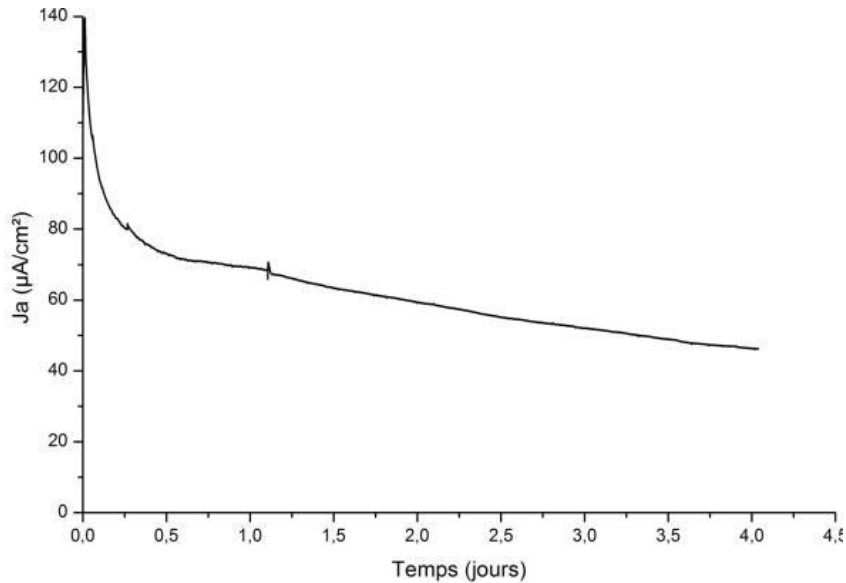


Figure VI.13 : Densité de courant galvanique anodique entre une électrode de magnétite de $1,1 \text{ cm}^2$ et une électrode d'acier S235 de 2 cm^2 dans la solution S2 à 80°C .

Les potentiels mixtes mesurés à 80°C et à 25°C sont comparés sur la figure VI.14. Ils prennent des valeurs proches et relativement élevées par rapport au potentiel de corrosion d'une électrode nue sous argilite dans ces conditions ($E_{\text{cor}} = -0,60 \text{ V/ESH}$).

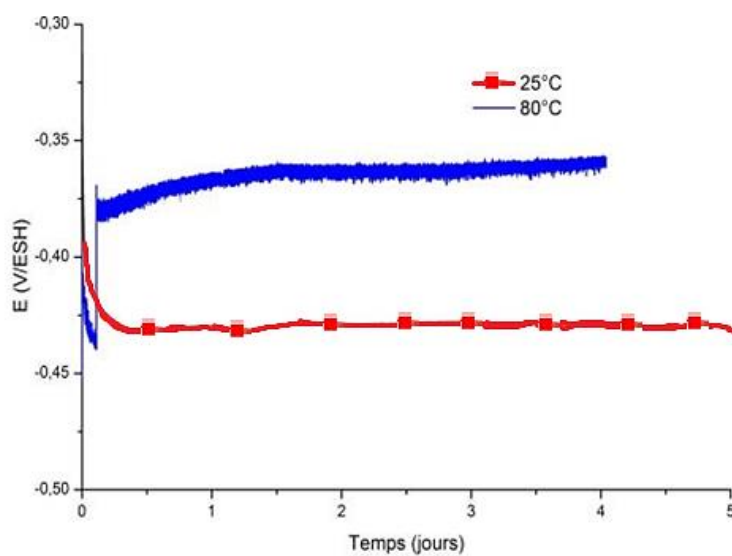


Figure VI.14 : Potentiels mixtes pris par un système constitué d'une électrode de magnétite de $1,1 \text{ cm}^2$ et d'une électrode d'acier S235 de 2 cm^2 à 25°C et 80°C dans la solution S2.

L'analyse par μ -spectroscopie Raman (spectres non présentés) montre que la magnétite n'a pas subi de transformation durant le couplage. En revanche, l'électrode initialement nue s'est recouverte d'une couche de produits de corrosion (figure VI.15). Cette couche est constituée d'une strate externe de sidérite qui ne recouvre pas la totalité de l'électrode. La strate interne est constituée de magnétite. On peut également remarquer sur l'électrode d'acier une zone grisâtre constituée essentiellement de chukanovite (accompagnée par la sidérite), d'où la magnétite est absente. Cette zone semble avoir subi une corrosion plus sévère.



Figure VI.15 : Photographies de la surface des électrodes après le couplage galvanique à 25°C.

Il est donc probable que les parties de la surface d'acier recouvertes de magnétite tendent à se comporter comme l'électrode de magnétite, et donc à constituer des zones cathodiques sur l'électrode d'acier. La zone non recouverte de magnétite pourrait donc devenir la seule zone anodique du système. Dès lors, le rapport de la surface cathodique sur la surface anodique deviendrait relativement grand, ce qui pourrait contribuer à une amorce de corrosion localisée. Ce point est discuté plus en détail à la fin de cette section.

A 80°C, l'électrode de magnétite n'a pas non plus connu de modification (figure VI.16). L'électrode d'acier originellement nue est recouverte d'une couche de produits de corrosion constituée d'une strate externe blanchâtre et d'une strate interne noire. La strate externe est constituée de sidérite alors que la strate interne est principalement constituée de magnétite, comme l'illustre l'analyse Raman présentée figure VI.17. Des sulfures de fer ont également été identifiés dans cette strate interne (figure VI.18).



Figure VI.16 : Photographies de la surface des électrodes après le couplage galvanique à 80°C

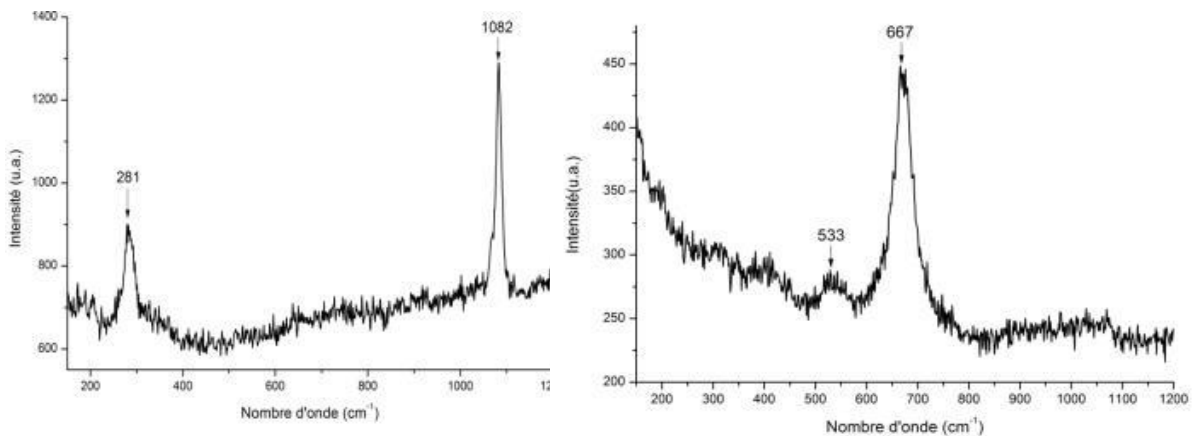


Figure VI.17 : Spectres Raman caractéristiques de l'analyse de la strate externe (à gauche) et de la strate interne (à droite) de la couche de produits de corrosion formée sur l'électrode d'acier initialement nue à 80°C après couplage galvanique avec une électrode de magnétite.

Sur les spectres de la figure VI.17, les pics observables à 281 cm^{-1} et 1082 cm^{-1} sont caractéristiques de la sidérite. Les deux pics visibles à 533 et 667 cm^{-1} sont ceux habituellement reportés dans la littérature pour la magnétite. Sur le spectre de la figure VI.18, les pics observables à 318 et 367 cm^{-1} sont caractéristiques de la mackinawite oxydée (318 cm^{-1}) et de la greigite (367 cm^{-1}).

De nouveau, on note donc que la couche de produits de corrosion formée est très similaire à celle générée par polarisation anodique à 20 et $50\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ (chapitres III et IV et référence [1]).

Sur la figure VI.16, il est également visible une zone circulaire au centre de l'échantillon. De la chukanovite y a été identifiée par μ -spectroscopie Raman (spectres non présentés). Il est cependant difficile de dire si cette zone subit une corrosion plus sévère, la courte durée de l'expérience ne permettant pas de mettre en évidence une différence de dégradation des différentes zones de l'électrode. Un temps de couplage plus long pourrait permettre de tester cette hypothèse mais également de savoir si les effets de ce couplage perdurent dans le temps.

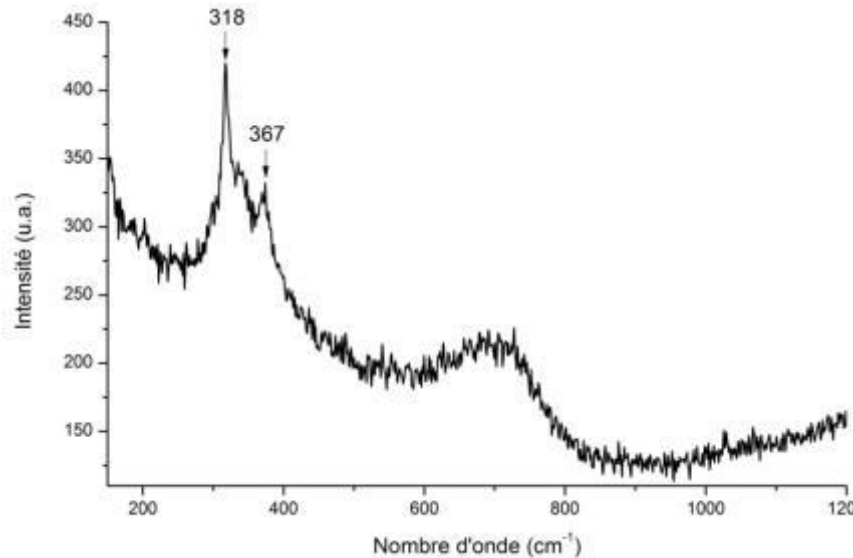


Figure VI.18 : Autre exemple de spectre Raman obtenu lors de l'analyse de la strate interne de la couche de produits de corrosion formée sur l'électrode initialement nue à 80°C après couplage galvanique avec une électrode de magnétite.

Ces expériences ont été réalisées avec un rapport surface cathodique sur surface anodique $R = S_c/S_a$ de 0,55. Plus ce rapport est faible moins les risques de corrosion localisée sont grands. Par contre, si l'on considère une surface anodique plus petite, la surface cathodique restant constante, le même courant galvanique induirait, pour une valeur de R plus élevée, une densité de courant anodique plus grande donc une dégradation localisée plus rapide. Il est possible, comme décrit précédemment, que ce phénomène se soit produit à 25°C, sur une zone particulière recouverte de chukanovite, présente sur une surface recouverte partout ailleurs de magnétite (cf. figure VI.15).

Les figures VI.19 et VI.20 illustrent ce phénomène. Sur la figure VI.19, relative au couplage à 25°C, on peut observer que, pour un rapport de surface cathodique sur surface anodique R de 4, la densité de courant de l'anode est encore supérieure à 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($V_{\text{cor}} \approx 700 \mu\text{m/an}$) au bout de 20 jours de couplage. Il s'agit cependant d'une extrapolation des résultats observés pour un rapport $R = 0,55$, et l'hypothèse selon laquelle le courant galvanique global serait identique demande à être vérifiée.

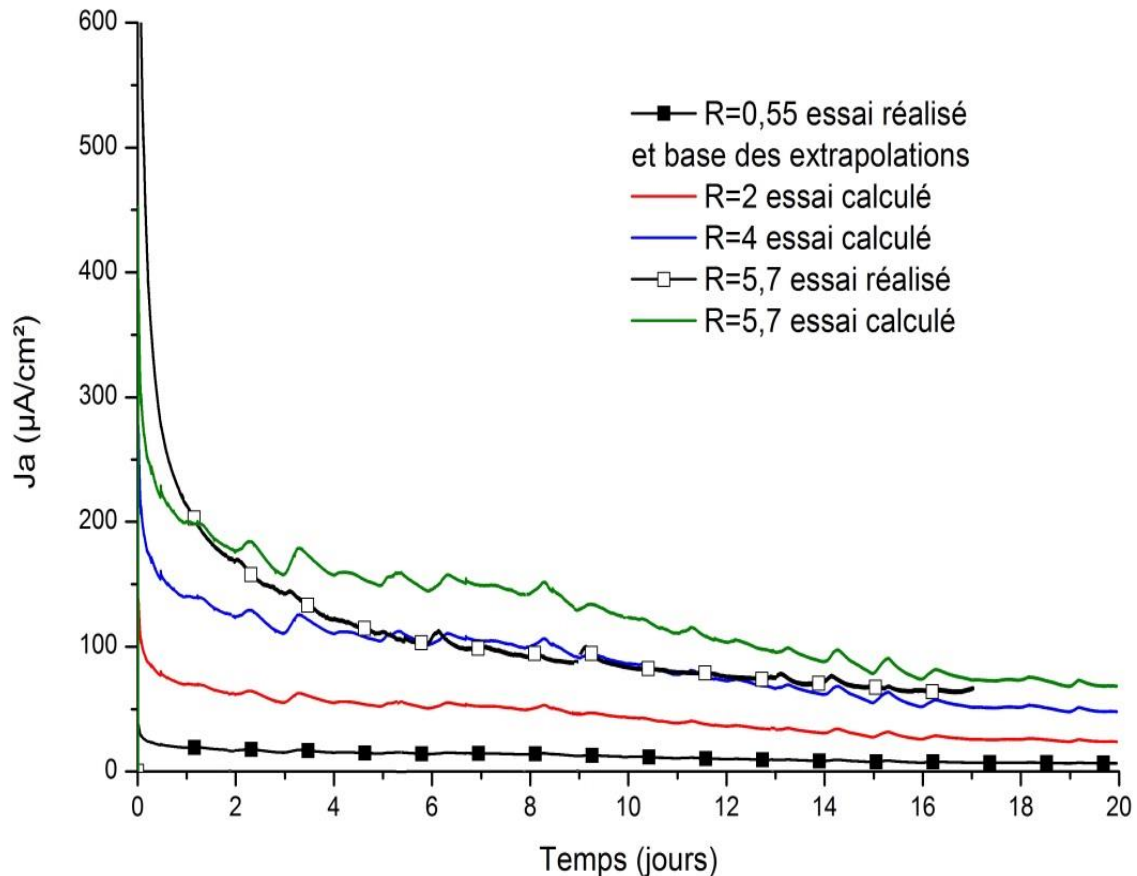


Figure VI.19 : Densités de courant galvanique anodique entre une électrode de magnétite et une électrode d'acier S235 à 25°C dans la solution S2, calculées pour $R = S_c/S_a = 2, 4$ et 5,7 à partir des données expérimentales obtenues à $R = 0,55$, comparées à la densité de courant effectivement mesurée pour $R = 5,7$.

Un essai a ainsi été réalisé avec un rapport de surface de 5,7. Il apparaît que l'extrapolation pour $R = 5,7$ faite à partir d'un rapport de surface de 0,55 surestime le phénomène. Il était clairement visible à l'œil que la couche de produits de corrosion était beaucoup plus importante pour le rapport de surface de 5,7. Cette couche de produits de corrosion plus épaisse est probablement responsable de la différence de courant galvanique observée entre la courbe théorique et la courbe expérimentale. Comme on l'a vu lors de la partie VI.4.3, la surface de magnétite la plus éloignée de l'acier possède une activité électrochimique beaucoup plus faible. Ce phénomène se reproduit vraisemblablement lorsque l'on augmente la surface de magnétite. Ces deux hypothèses expliquent donc en grande partie la différence observée entre théorie et expérience. Même si notre approche surestime le phénomène, il apparaît que le courant reste relativement important au bout de 17 jours puisqu'il est encore supérieur à $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (équivalent à $820 \mu\text{m}/\text{an}$).

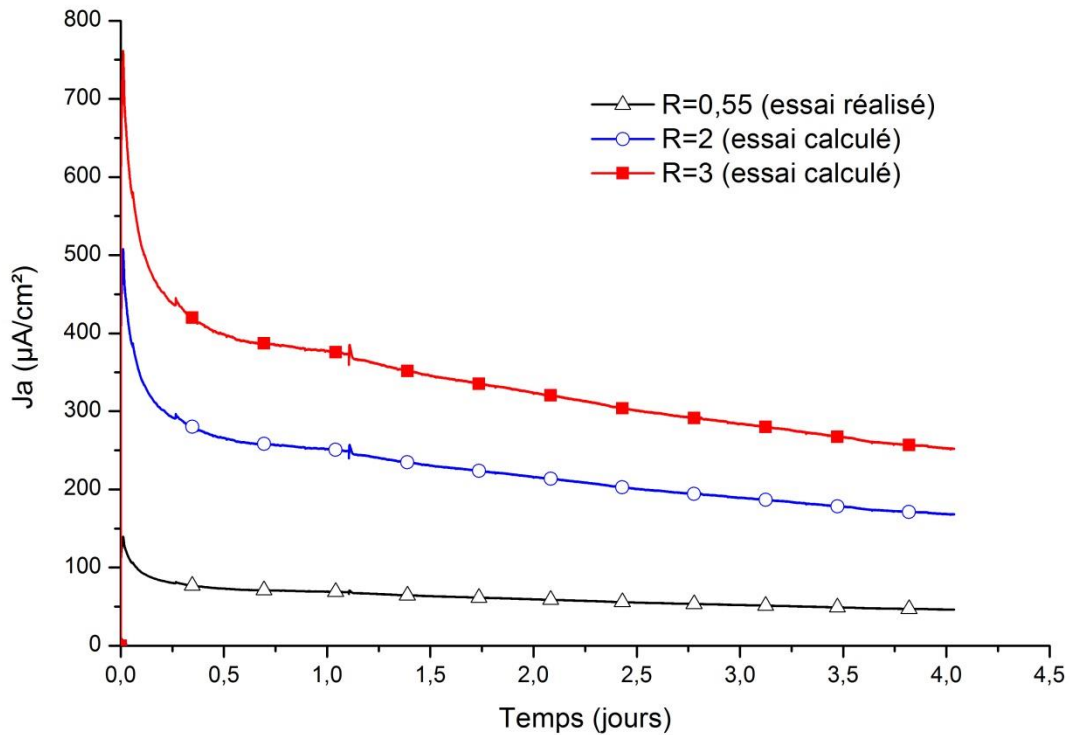


Figure VI.20 : Densités de courant galvanique anodique entre une électrode de magnétite et une électrode d'acier S235 à 80°C dans une solution de 0,01 M $NaHCO_3$ et 0,01 M $NaCl$, calculées pour $R = S_c/S_a = 2$ et 3 à partir des données expérimentales obtenues à $R = 0,55$.

Nous avons vu que l'effet du couplage était plus important à 80°C qu'à 25 °C. La figure VI.20, relative au couplage à 80°C, montre que le courant peut être relativement important puisqu'il est encore supérieur à 300 $\mu A/cm^2$ au bout de 4 jours de couplage pour le rapport $R = 3$.

Cependant, les effets du couplage diminuent au cours du temps. Comme nous l'avons vu plus haut, l'électrode d'acier tend à se recouvrir de magnétite, de sorte que la différence initiale entre les deux électrodes tend à disparaître. Nous avons ainsi réalisé une expérience de 80 jours à 80°C. L'évolution de la densité de courant galvanique anodique est présentée sur la figure V.21.

On observe que la décroissance du courant ne cesse effectivement pas et qu'en fin d'expérience les effets du couplage sont pratiquement nuls.

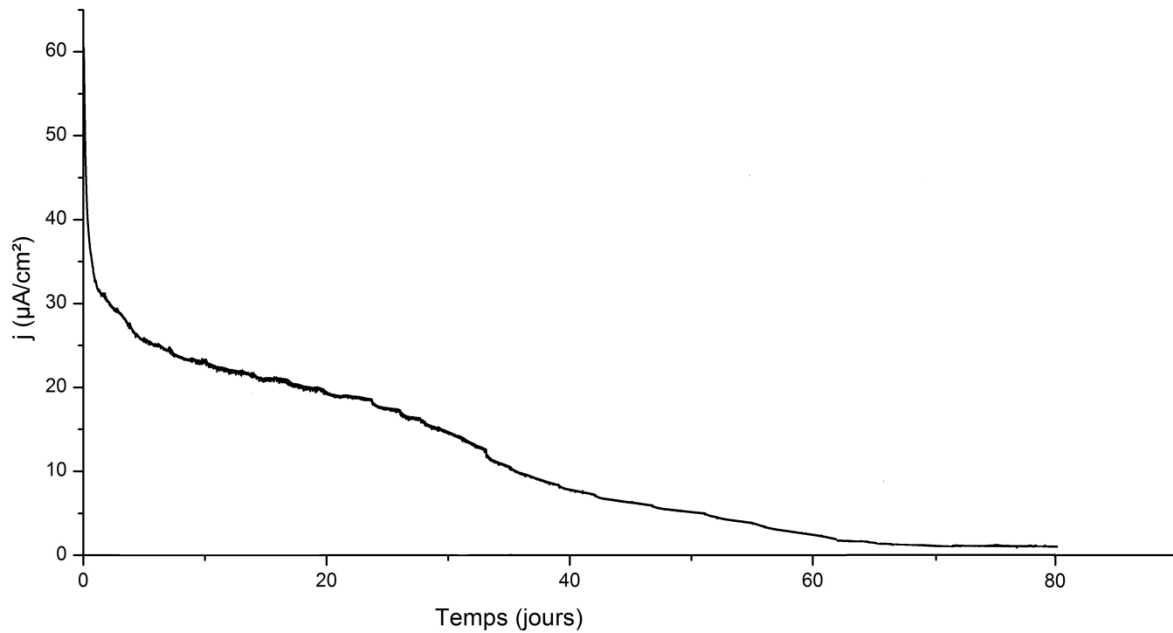


Figure VI.21 : Densité de courant galvanique anodique entre une électrode de magnétite et une électrode d'acier S235 pour $R = S_c/S_a=0,55$ dans la solution S2 à 80°C.

Cependant, la valeur moyenne de la vitesse de corrosion pendant ces 80 jours restent élevée (courant galvanique moyen de 17 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ correspondant à $V_{\text{cor}} \approx 200 \mu\text{m}/\text{an}$), et l'électrode a subi une dégradation conséquente. La figure VI.22 présente une photographie de la surface de l'électrode et une vue en coupe transverse de la couche de produits de corrosion au microscope optique.

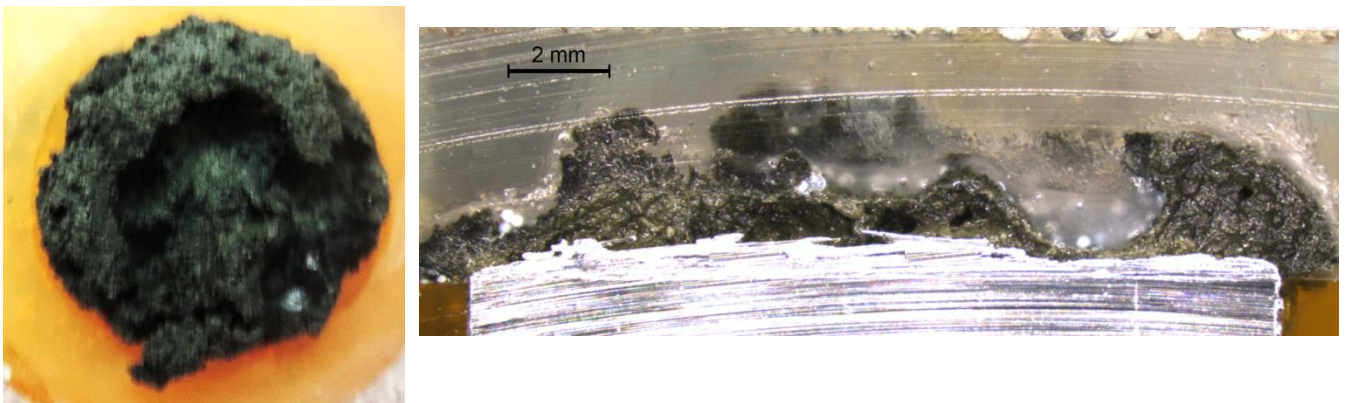


Figure VI.22 : Photographie de la surface de l'électrode d'acier et vue au microscope optique en coupe transverse de la couche de produits de corrosion après 80 jours de couplage dans la solution S2.

L'analyse par spectroscopie Raman a révélé comme précédemment que la couche externe était constituée de sidérite alors que la couche proche du métal était constituée de magnétite. Cette strate interne semble relativement poreuse, ce qui explique qu'elle puisse être aussi

épaisse. Par ailleurs, ceci explique également que le couplage ait pu perdurer sur un temps relativement long.

Le pH de la solution avait été fixé à 7 au début du couplage mais a augmenté au cours du temps pour atteindre une valeur de 8,1 au bout des 80 jours de couplage. Dans ces conditions, la magnétite est stable et susceptible de se former (cf. chapitre I, fig. I.10). La formation d'une couche de magnétite sur l'électrode d'acier tend à homogénéiser le système, d'où la baisse du courant galvanique. Cependant, à un pH plus faible la formation de la magnétite devrait être défavorisée.

VI.3.5. Couplage magnétite acier sous une couche d'argilite à pH = 5

Un couplage a été effectué entre une électrode de magnétite de 1,1 cm² et une électrode d'acier de 2 cm² à 25°C. La solution de 0,01 M NaHCO₃ et 0,01 M NaCl a encore été utilisée, mais à son pH a été ajusté à 5. Les deux électrodes ont été placées en solution sous une couche d'argilite d'environ 5 mm d'épaisseur. Le pH de 5 a été choisi de façon à placer la magnétite dans des conditions a priori défavorables à sa formation (cf. chapitre I, fig. I.10). Notons que le phénomène étudié ici correspond à un scénario qui pourrait se produire en condition de stockage dans le cas d'un changement du pH de la solution porale. Une couche de magnétite pourrait s'être formée dans les premiers temps de stockage avant que le pH de la solution ne baisse.

L'évolution du courant de couplage est présentée sur la figure VI.23.

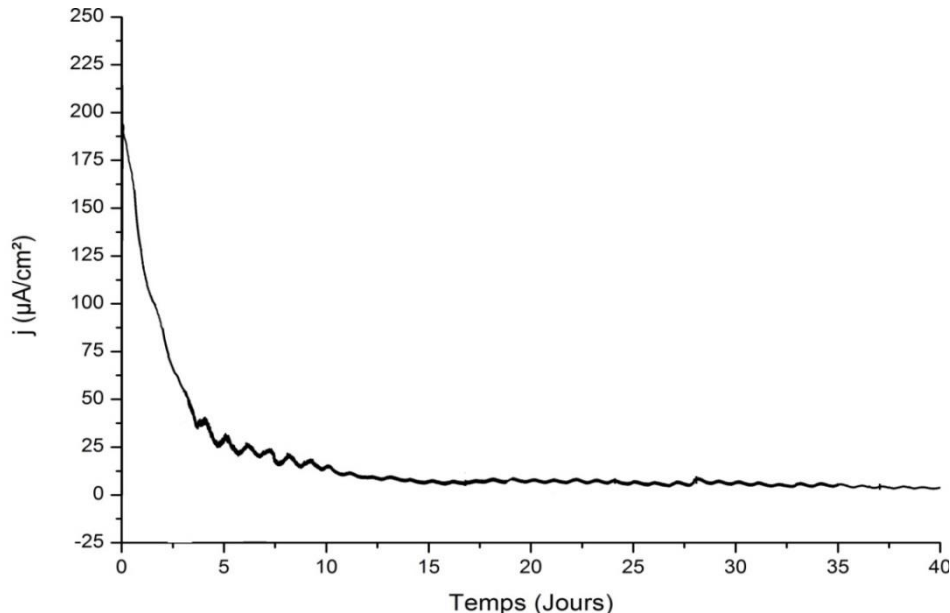


Figure VI.23 : Densité de courant galvanique anodique sous argilite entre une électrode de magnétite de 1,1 cm² et une électrode d'acier S235 de 2 cm² à 25°C dans une solution de 0,01 M NaHCO₃ et 0,01 M NaCl à pH = 5.

Il apparaît que le courant circulant entre les deux électrodes est beaucoup plus fort à $\text{pH} = 5$ qu'à $\text{pH} = 7$ (figure VI.19). Cependant, la densité de courant diminue de $180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en 5 jours. Le courant décroît ensuite plus lentement pour devenir quasi nul en fin d'expérience. La quantité de fer dissous est dans ce cas beaucoup plus faible que pour les expériences menées à 80°C à $\text{pH} = 7$. D'ailleurs la couche de produit de corrosion formée est plus fine (Figure VI.24 a). La surface de l'électrode de magnétite est recouverte d'une strate blanche (Figure VI.24 b), qui montre que la magnétite a été altérée.

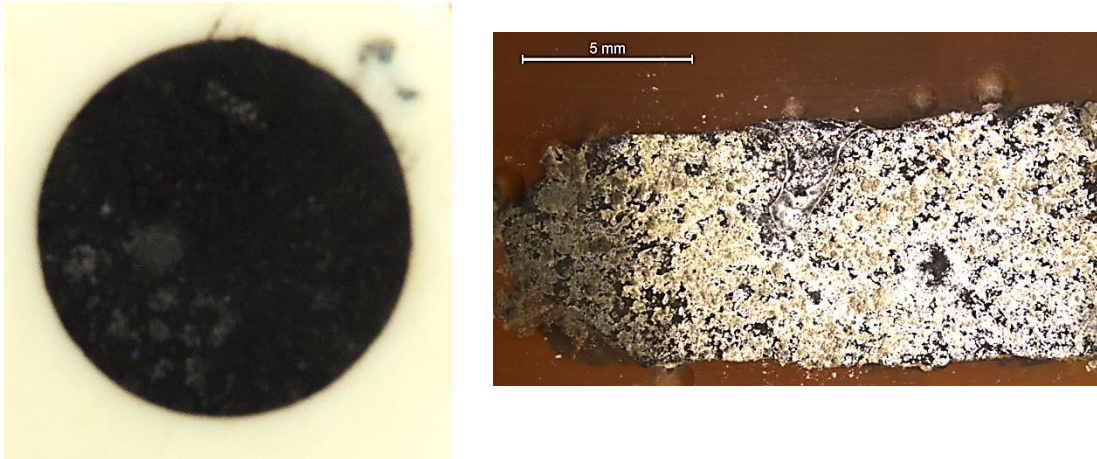


Figure VI.24 : Photographie de la surface de l'électrode d'acier et vue au microscope optique de l'électrode de magnétite après le couplage dans une solution de 0,01 M NaHCO_3 et 0,01 M NaCl de $\text{pH} = 5$.

La figure VI.25 présente deux spectres Raman obtenus lors de l'analyse de la surface de l'électrode de magnétite à l'issue du couplage.

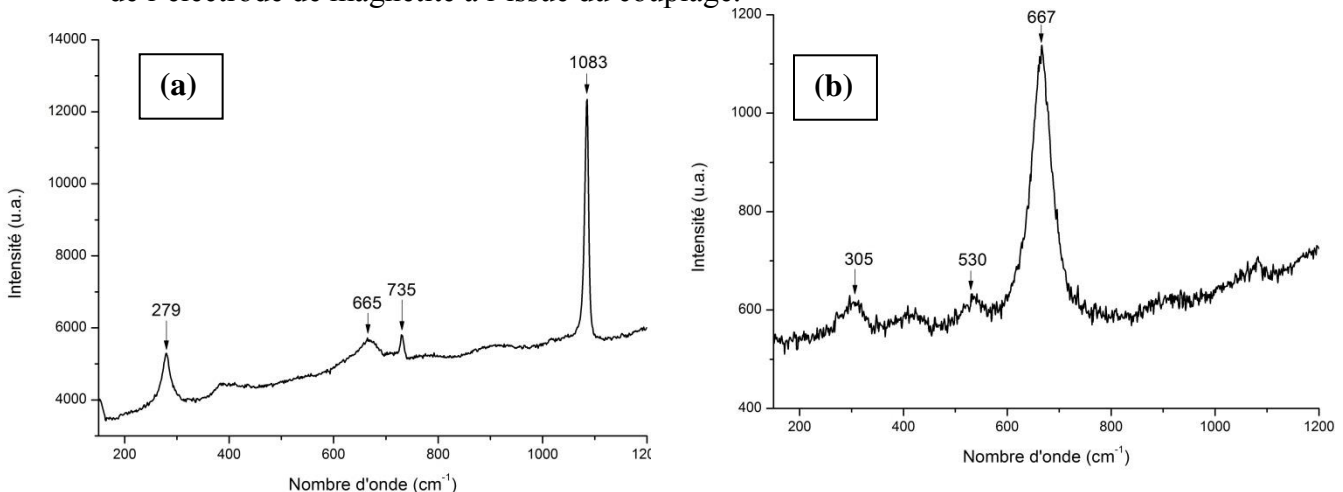


Figure VI.25: Spectres Raman obtenus lors de l'analyse de la couche blanche (a) recouvrant la surface (b) de l'électrode de magnétite après couplage galvanique avec une électrode d'acier.

L'analyse révèle que l'électrode de magnétite s'est recouverte d'une couche de sidérite. En revanche, on retrouve la magnétite sous cette couche de sidérite. La formation de sidérite a demandé la présence de fer(II) à la surface de la magnétite. Ce fer(II) a pu provenir

de l'électrode d'acier nue mais il devrait pour cela avoir diffusé à travers l'argilite et la solution (aérée). Ce fer(II) peut également provenir de la dissolution de la magnétite, attendue à $\text{pH} = 5$. La dissolution de la magnétite produit également du fer(III) qui pourrait être réduit sur la magnétite sous-jacente. La figure V.26 présente l'évolution du potentiel mixte des deux électrodes couplées. Ce potentiel est relativement élevé et sa valeur est compatible avec une réduction de Fe(III) en Fe(II) sur l'électrode de magnétite faisant office de cathode.

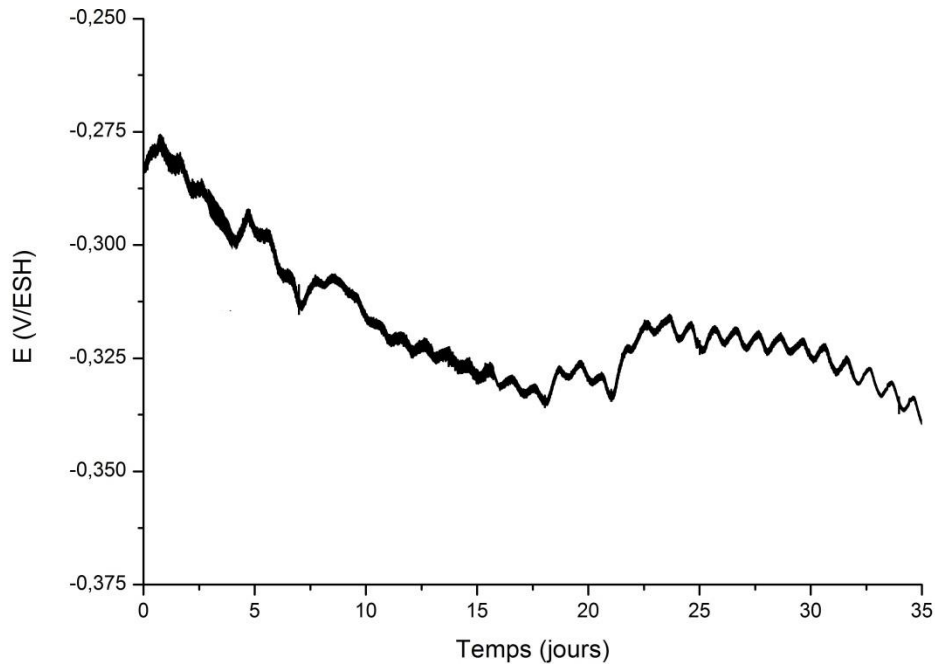


Figure VI.26 : Potentiel mixte d'un système constitué d'une électrode de magnétite de $1,1 \text{ cm}^2$ et d'une électrode d'acier S235 de 2 cm^2 à 25°C dans une solution de $0,01 \text{ M NaHCO}_3$ et $0,01 \text{ M NaCl}$ de $\text{pH} = 5$.

Ainsi, lorsque le système est mis dans une situation défavorable à la formation de la magnétite, la magnétite s'altère, se recouvrant de sidérite. La surface active de la cathode tend donc à diminuer, entraînant une baisse du courant de couplage.

L'électrode initialement nue s'est quant à elle principalement recouverte de sulfures de fer et de maghémite. La figure VI.27 présente deux spectres Raman caractéristiques. Le spectre de gauche, attribuable à la maghémite, a été obtenu lors de l'analyse de la strate externe. Le spectre de droite est lui typique de la strate interne. Il peut être attribué à un mélange de pyrite FeS_2 (376 cm^{-1}) et de mackinawite partiellement oxydée (331 et 314 cm^{-1}). Tous ces produits contiennent soit du Fe(III) soit du S(-I). Le potentiel de couplage relativement élevé pourrait expliquer ces degrés d'oxydation.

Notons pour être complet que la sidérite a été identifiée ponctuellement dans la strate externe des produits de corrosion (spectres non présentés).

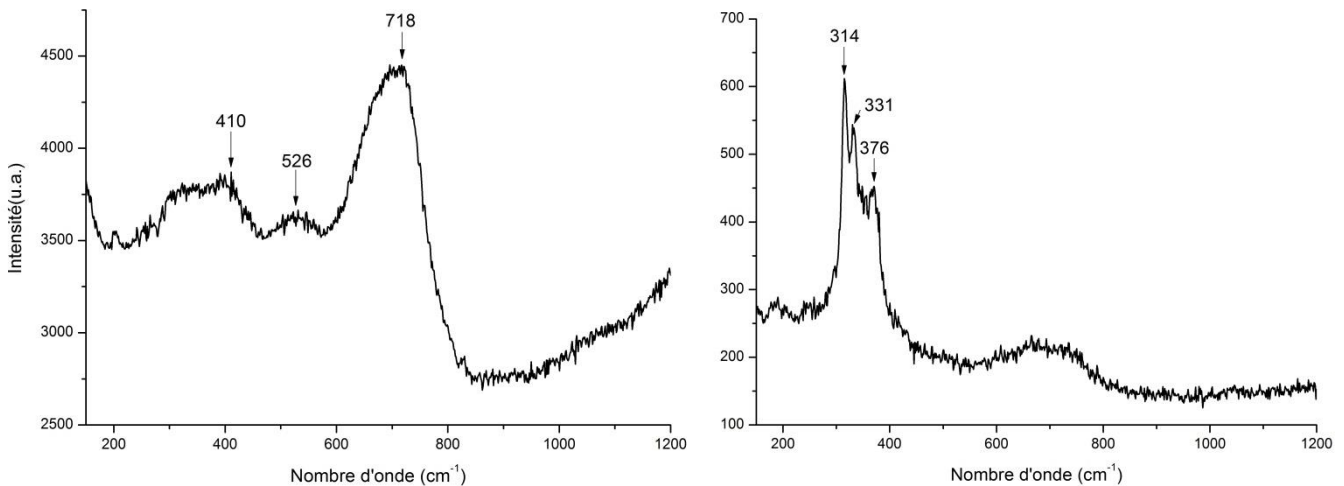


Figure VI.27: Spectres Raman caractéristiques de l'analyse de la strate externe (gauche) et de la strate interne (droite) réalisés sur l'électrode d'acier après couplage galvanique avec une électrode de magnétite.

Le recouvrement de l'électrode d'acier par la magnéomite et les sulfures de fer tend aussi à faire baisser le courant de couplage.

En conclusion, ces résultats montrent que les effets d'un couplage magnétite/acier nu tendent toujours à diminuer. Si les conditions sont favorables à la formation de la magnétite, celle-ci se forme sur l'acier, ce qui atténue la différence entre zone anodique et zone cathodique. Si les conditions sont défavorables à la formation de la magnétite, celle-ci tend à s'altérer, ce qui tend également à faire disparaître le couplage.

VI.4.6. Couplage galvanique entre une électrode de magnétite et une électrode d'acier recouverte d'argilite à 80°C: effet d'un ajout de Na_2S

Le couplage galvanique entre l'électrode de magnétite précédemment décrite (1,1 cm²) et une électrode d'acier recouverte d'argilite (2 cm²) a été de nouveau abordé. Dans cette nouvelle expérience, des cristaux de Na_2S ont été déposés sur la couche d'argilite recouvrant l'électrode d'acier après 20 heures de couplage. La figure VI.28 présente l'évolution de la densité de courant anodique au cours de cette expérience.

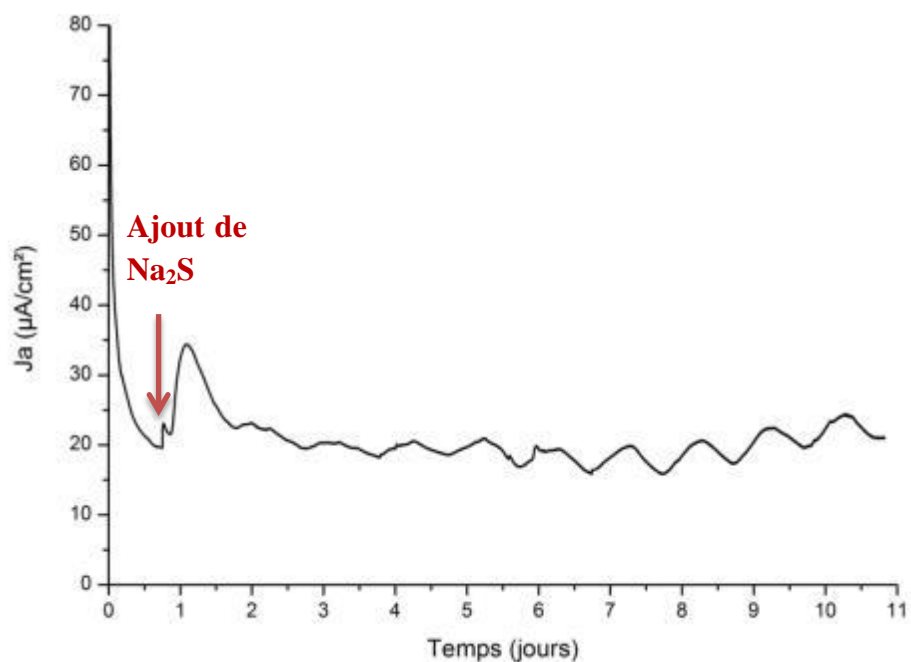


Figure VI.28 : Densité de courant anodique résultant du couplage entre une électrode de magnétite et une électrode d'acier recouverte d'argilite : effet d'un ajout de Na_2S

L'ajout de sulfures entraîne une augmentation du courant galvanique mais sur une courte durée (1 jour environ). Dans l'hypothèse où la réaction de réduction de l'eau est limitante, cette augmentation du courant de couplage peut s'expliquer par le rôle des espèces dissoutes H_2S et HS^- , susceptibles d'accélérer la réaction de réduction du proton (cf. chapitre I, section I.4.2). Le courant observé revient ensuite à la valeur atteinte avant l'ajout de sulfures. Ceci suggère que les espèces dissoutes H_2S et HS^- sont rapidement consommées. En effet, l'essai est réalisé dans des conditions aérées et une partie des sulfures ajoutés peuvent donc être rapidement oxydés par l'oxygène dissous présent dans l'électrolyte. D'autre part, les sulfures dissous sont susceptibles de réagir avec les ions Fe^{2+} pour former la mackinawite.

On note par contre que le courant de couplage, après être revenu à la valeur atteinte avant l'ajout de sulfures, reste stable. La diminution observée dans les expériences précédentes, attribuée à la formation de la magnétite sur l'acier, semble ne pas se produire. A la fin de l'expérience, soit 10 jours après l'ajout de sulfures, le courant de couplage est toujours légèrement supérieur à $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Comme le montre la figure VI.29, la surface de l'électrode présente, à l'issue de l'expérience, des zones d'aspects différents, à savoir des zones noires et des zones grises. D'après l'analyse Raman, résumée par la figure VI.25, on peut observer sur le spectre de gauche, relatif aux zones grises, le spectre caractéristique de la chukanovite avec son principal pic à 1070 cm^{-1} . Les pics observables à 252 et 311 cm^{-1} sur le spectre de droite relatif aux zones noires, sont quant à eux attribuables à la mackinawite partiellement oxydée. En conclusion, les zones noires sont essentiellement constituées de mackinawite. La greigite et la

magnétite y ont également été ponctuellement identifiées. Quant aux zones grises, elles contiennent essentiellement de la chukanovite. La sidérite est également présente, mais reste minoritaire.

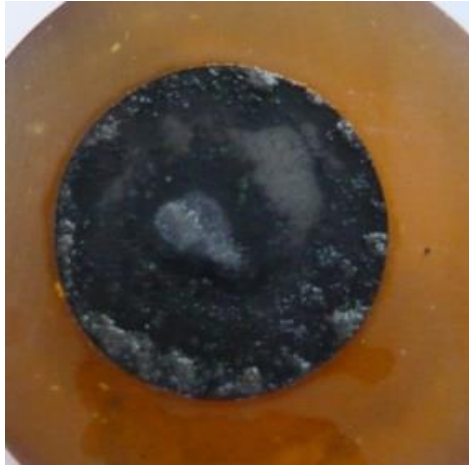


Figure VI.29 : Photographie de l'électrode à l'issue de l'expérience

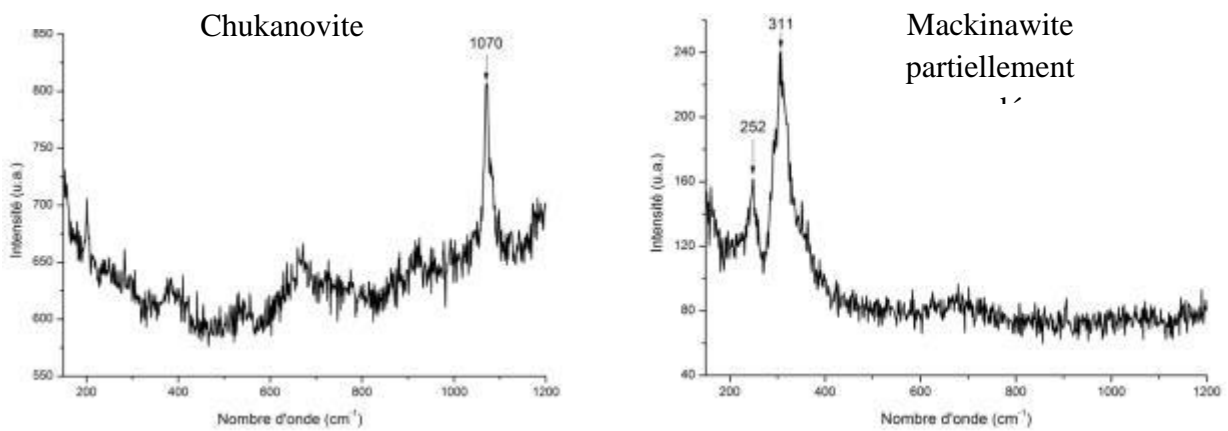


Figure VI.30 : Spectres Raman des deux principaux composés identifiés à la surface de l'électrode à l'issue de l'expérience

On note par conséquent que l'électrode d'acier ne s'est pas recouverte d'une couche principalement constituée de magnétite. Les deux électrodes sont donc toujours de nature différente, ce qui pourrait expliquer que le courant de couplage n'ait pas diminué.

VI.3.7. Corrosion galvanique dans la solution S1 (0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl) à 25°C en présence de Na_2S dans l'argilite

Un couplage est réalisé ici entre une électrode sous argilite simple et une électrode sous argilite contenant des cristaux de Na_2S . La quantité de Na_2S présente équivaut à une concentration de 10^{-3} M si l'on considère le volume total de solution. L'idée est ici de simuler la présence locale de bactéries sulfurogènes ou de toute autre source locale de sulfure (pyrite par exemple). Au début du couplage la concentration en sulfures à la surface de l'électrode recouverte d'argilite et de Na_2S est donc plus élevée que 10^{-3} M. Notons que c'est la solution S1 plus concentrée (0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl) qui a été utilisée ici. La figure VI.31 illustre le principe de cette expérience.

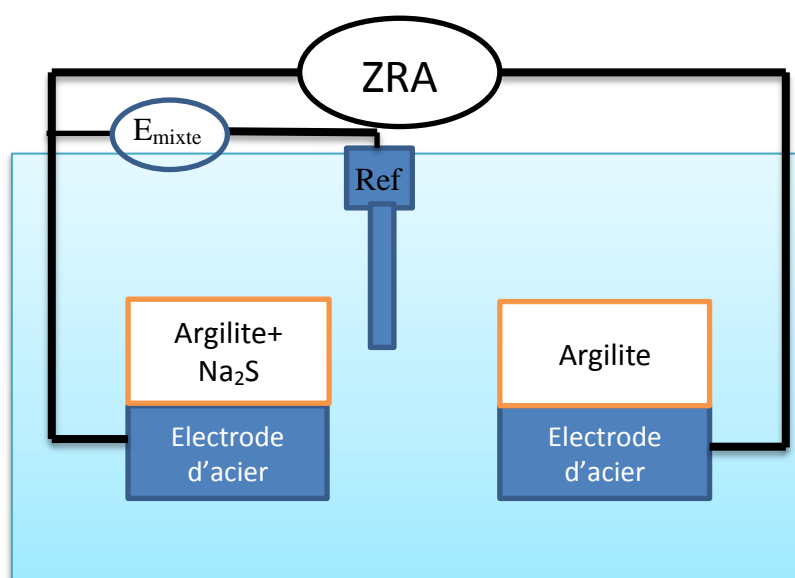


Figure VI.31 : Représentation schématique du montage

L'électrode en contact avec l'argilite contenant des cristaux de Na_2S devient l'anode et l'électrode sous argilite simple devient la cathode. Un courant galvanique s'établit entre les électrodes, comme l'illustre la figure VI.32. On note que cette augmentation du courant est progressive, le maximum de $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, étant atteint au bout de 24 heures. Cette période où les effets du couplage vont en augmentant correspond certainement au temps nécessaire pour que les deux interfaces fer/argilite, initialement identiques, se différencient. Dans un premier temps les cristaux de Na_2S doivent se dissoudre, puis les espèces sulfures dissoutes doivent être transportées, par diffusion et migration au travers de la couche d'argilite, vers la surface de l'électrode d'acier voisine. Cette surface se recouvre alors progressivement de sulfures de fer. La densité de courant maximale correspondrait alors au moment où la surface de cette électrode est intégralement recouverte de mackinawite, l'autre électrode étant recouverte d'une couche de produits de corrosion différents ou d'une couche non intégralement constituée de mackinawite.

Après avoir atteint ce maximum, la densité de courant reste approximativement constante pendant 24 heures, puis diminue pour atteindre une valeur très faible, quasiment nulle.

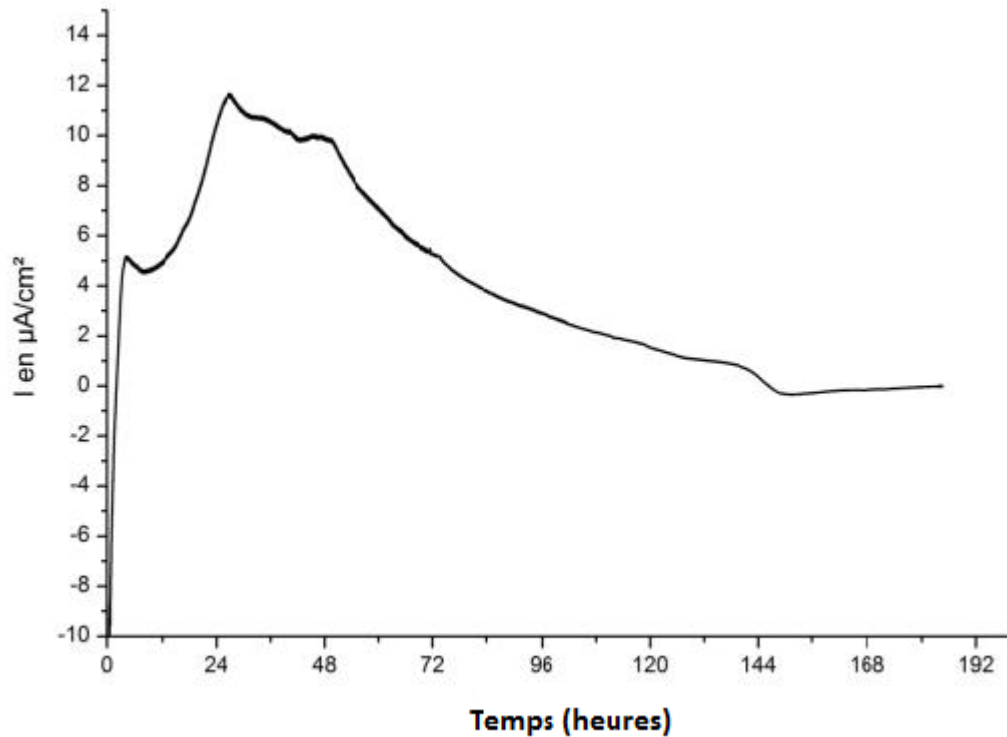


Figure VI.32 : Courant galvanique mesuré entre deux électrodes d'acier, l'une recouverte d'une couche d'argilite simple (cathode), l'autre recouverte d'une couche d'argilite incorporant des cristaux de Na_2S (anode).

L'analyse par spectroscopie Raman (spectres non présentés) des deux surfaces des électrodes montre qu'une strate interne de sulfures de fer s'est formée dans les deux cas. De la sidérite et de la chukanovite ont également été identifiées à la surface de l'électrode couverte d'argilite simple.

L'hypothèse la plus plausible pour expliquer l'ensemble de ces résultats est de supposer que les sulfures ont diffusé dans l'ensemble de l'électrolyte, puis au sein de la couche d'argilite dépourvue de Na_2S jusqu'à atteindre la surface de la seconde électrode. Les sulfures de fer finissent donc aussi par se former massivement sur l'électrode initialement recouverte d'une couche d'argilite simple et le courant de couplage diminue. Enfin, les deux électrodes se retrouvent dans des conditions très similaires, avec des couches de produits de corrosion comparables. Le courant galvanique devient alors quasi nul.

Synthèse du chapitre VI

Différentes situations susceptibles de générer des couplages galvaniques entre différentes zones des structures en acier (chemisage et surconteneur) ont été abordées. Tous les cas n'ont cependant pas pu être traités et pour certains de ceux abordés ici, des temps d'expériences plus longs seront nécessaires pour valider les hypothèses formulées. D'autre part, les cas présentés sont ceux pour lesquels les risques de corrosion localisée sont limités (rapport $S_{\text{cathodique}}/S_{\text{anodique}}$ relativement petit) mais le courant de corrosion peut devenir important dans le cas contraire (figures VI.19 et VI.20).

Le premier cas envisagé a été le couplage entre une électrode nue et une électrode recouverte d'argilite. Comme observé précédemment, la couche d'argilite entrave fortement le transport des espèces, et notamment de O_2 , de sorte que ce couplage est assez similaire à un phénomène d'aération différentielle. Au cours de l'expérience assez courte (72 heures) réalisée ici, la densité de courant de couplage est restée relativement stable à une valeur élevée de $40 \mu A/cm^2$. Ce type de couplage est susceptible de se produire dans la période de transition oxygène/anoxique.

Le second cas envisagé est celui d'un couplage acier / magnétite. Ces effets se sont avérés initialement importants, notamment à $80^\circ C$. Cependant, si le pH de l'électrolyte considéré est suffisamment élevé (exemple pH = 7) pour que la magnétite se forme sur l'acier, une homogénéisation des deux électrodes tend à rendre le couplage négligeable pour un temps relativement court (2 mois). Autrement dit, un tel couplage semble ne pas devoir perdurer dans les conditions attendues au niveau du chemisage et du surconteneur, puisque les effets qu'il produit s'opposent au maintien des conditions initiales qui l'ont rendu possible. A pH = 5, les effets du couplage sont encore plus marqués sur des temps courts mais comme à pH = 7, le courant galvanique diminue rapidement pour devenir quasi nul. A ce pH, la magnétite s'altère, tend à se dissoudre et à se recouvrir d'une couche de sidérite. Ces résultats montrent que les effets d'un couplage magnétite/acier nu tendent toujours à diminuer. Si les conditions sont favorables à la formation de la magnétite, celle-ci se forme sur l'acier, ce qui atténue la différence entre zone anodique et zone cathodique. Si les conditions sont défavorables à la formation de la magnétite, celle-ci tend à s'altérer, ce qui tend également à faire disparaître le couplage.

Le dernier cas envisagé est celui associé au rôle potentiel d'une source locale de sulfures. Nous avons abordé ce thème sous deux angles différents. Tout d'abord, nous avons envisagé le cas très pessimiste d'une source de sulfures se rajoutant à un couplage magnétite / acier préexistant et encore actif. Sur les 10 jours de l'expérience réalisée, le courant de couplage n'a montré aucune tendance à diminuer. L'électrode d'acier ne s'est pas ici recouverte de magnétite, les sulfures ayant induit la formation d'une couche de mackinawite, de sorte que les deux électrodes (acier et magnétite) sont restées de nature différente. Cette situation particulière nécessite donc une étude sur des temps plus longs. De même, le couplage entre un acier recouvert de magnétite et un acier recouvert de mackinawite demanderait à être étudié.

Enfin, deux électrodes d'acier, l'une recouverte d'argilite enrichie en sulfures (via Na_2S), l'autre recouverte d'argilite « normale », ont été couplées. Cette situation simule les effets d'une source locale de sulfures proches de l'interface acier / argilite. Ce couplage a produit des effets initiaux non négligeables (densité de courant jusqu'à $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Cependant, ces effets n'ont pas persisté et ce sont atténués en quelques jours. Les deux électrodes se trouvant au sein de la même solution, il est probable que les espèces sulfures dissoutes ont diffusé dans la totalité du système, jusqu'à atteindre la surface de l'électrode initialement présente dans le milieu plus pauvre en sulfures. Des essais ont été effectués à 80°C dans une cellule de perméation où les deux compartiments étaient séparés par une membrane sélective ne laissant pas passer les anions. Cependant, cette membrane s'est rapidement détériorée. Une approche expérimentale différente devra donc être envisagée pour traiter sur des durées plus longues les effets du couplage associé à un gradient de concentration en sulfure.

Références

- [1] A. Romaine, R. Sabot, M. Jeannin, S. Necib, Ph. Refait. Electrochemical synthesis and characterization of corrosion products on carbon steel under argilite layers in carbonated media at 80°C . *Electrochimica Acta* 114 (2013) 152– 158.
- [2] M. Jeannin, D. Calonnec, R. Sabot, Ph. Refait. Role of a clay sediment deposit on the passivity of carbon steel in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$ solutions. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1466–1475
- [3] S. Necib Ammour. Note technique Expérimentation MCO, Essai « Etat de corrosion/gravimétrie » installation et premiers résultats, 2013.
- [4] D. Neff, Thèse, Université de Technologie de Compiègne, 2003.
- [5] S.M. Wlilhem, « Galvanic corrosion caused by corrosion products », in Galvanic Corrosion, ASTM STP 978, Harvey P. Hack, Ed. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1988) 23-34.
- [6] Emilyn Wai Lyn Chan, Thèse, Curtin University (Australie), 2011.
- [7] A.M. Al-Mayouf, Dissolution of magnetite coupled galvanically with iron in environmentally friendly chelant solutions. *Corrosion Science* 48 (2006) 898-912.
- [8] A.M. Al-Mayouf, N.A. Al-Mobarak, A.A. Al-Swayih, Dissolution of magnetite coupled with iron of various surface areas. *Corrosion* 63 (2007) 916.
- [9] K. Fushimi, T. Yamamuro, M. Seo, Hydrogen generation from a single crystal magnetite coupled galvanically with a carbon steel in sulfate solution. *Corrosion Science* 44 (2002) 611-623.
- [10] J. Han, Y. Yang, B. Brown, B., S. Nesic, Roles of passivation and galvanic effects in localized CO_2 corrosion of mild steel. *NACE Corrosion/08 Conference*, paper n°08332, (2008).

Conclusions et perspectives

Cette étude financée par l'ANDRA avait pour sujet la corrosion du surconteneur et du chemisage dans le cas du stockage des déchets radioactifs à vie longue et haute activité en site géologique profond. Dans l'état actuel de nos connaissances, il est probable que des bactéries sulfurogènes puissent se développer à proximité ou au contact du surconteneur. Ainsi, cette thèse avait pour principal objectif d'évaluer l'impact éventuel que pourraient avoir ces micro-organismes sur le comportement de l'acier du surconteneur. Nous nous sommes focalisés ici sur le rôle des espèces sulfures produites par le métabolisme de ces bactéries. Dans un premier temps, il est apparu nécessaire de réaliser de façon reproductible des couches de produits de corrosion représentatives de celles susceptibles de se former en conditions de stockage. Au cours de cette étude, il est apparu également intéressant d'étudier les couplages galvaniques pouvant s'établir entre deux zones de la surface de l'acier recouvertes de produits de corrosion différents.

- Synthèse de couches de produits de corrosion représentatives

La polarisation anodique galvanostatique, où le courant est imposé et le potentiel libre de varier, s'est avérée être une technique adaptée à la synthèse de couches de produits de corrosion relativement épaisses sur des temps relativement courts. Il est apparu cependant nécessaire que la solution carbonatée soit aussi chlorurée afin que l'électrode ne se passive pas rapidement.

Nous avons observé qu'une couche d'argilite compactée (~5 mm d'épaisseur) sur l'électrode permettait d'obtenir une interface métal/milieu pratiquement désaérée. La couche d'argilite entrave le transport de matière, et notamment celui de l'oxygène dissous, favorisant le confinement du milieu interfacial. Le caractère désaéré de l'interface est traduit par les faibles valeurs de potentiels que prend l'électrode et par l'accumulation de produits de corrosion à base de Fe(II), qui sont réactifs vis à vis de l'oxygène (rouille verte carbonatée, mackinawite, chukanovite, sidérite...).

Cette partie du travail a débuté avec une étude à 25°C, qui a permis de mettre en évidence les différents paramètres qui influent sur la nature des produits de corrosion obtenus.

Ces paramètres sont les suivants :

- La densité de courant imposée :
 - Une densité de courant très élevée entraîne la formation de la magnétite.
 - Une densité de courant élevée inhibe la formation de la mackinawite.
 - Une densité de courant faible favorise la formation de la chukanovite.
- La concentration en carbonate de la solution :
 - Une concentration importante favorise la formation de la sidérite.
- Le temps de polarisation :
 - Un temps de polarisation important favorise la formation de la sidérite.
- La couche d'argilite à la surface de l'électrode :
 - Elle favorise la formation de sidérite, notamment via le confinement qu'elle provoque.

La synthèse de couches de produits de corrosion modèles a ensuite été réalisée à 80°C afin de se rapprocher des conditions de stockage.

Tout d'abord, à 80°C comme à 25°C, les résultats relatifs à la formation des phases carbonatées et de la magnétite sont cohérents avec les travaux antérieurs, et notamment avec l'analyse effectuée précédemment [1] du rôle des rapports des concentrations interfaciales $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]/[\text{Fe}^{2+}]$. Par exemple, une densité de courant anodique élevée favorise la sidérite par rapport à la chukanovite car elle contribue à diminuer le rapport $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$. Or la chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ est caractérisée par un rapport OH/Fe de 1 et la sidérite FeCO_3 par un rapport OH/Fe nul. Le confinement de l'interface par la couche d'argilite amplifie cet effet en s'opposant au transport vers l'extérieur des ions Fe^{2+} produits par la dissolution du métal. De la même façon, une augmentation de la concentration en carbonates favorise la sidérite car elle augmente le rapport $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]/[\text{Fe}^{2+}]$. La sidérite est en effet caractérisée par un rapport CO_3/Fe de 1 et la chukanovite par un rapport CO_3/Fe plus faible ($= 1/2$).

La formation de sulfures de fer (mackinawite et greigite) dans la quasi-totalité des cas pour des densités de courant modérées est à souligner. Ces composés sont essentiellement obtenus dans les premiers temps de la polarisation, à partir d'une source de sulfures qui semble donc s'épuiser rapidement. La nature de cette source initiale de sulfures reste à préciser. Une première hypothèse consiste à admettre que des espèces sulfures dissoutes sont initialement présentes dans l'eau porale de l'argilite. Elles pourraient par exemple résulter d'une activité métabolique préalable des micro-organismes sulfurogènes déjà présents dans l'argilite. La deuxième hypothèse consiste à admettre que ces sulfures proviennent d'une réduction de la pyrite au contact du métal. L'absence de sulfures de fer pour les polarisations réalisées à de fortes densités de courant, c'est-à-dire à hauts potentiels dans les conditions les moins réductrices, est un argument en faveur de cette seconde hypothèse. D'autre part, ce phénomène ne concerne nécessairement que les grains de pyrite au contact du métal, ce qui expliquerait également pourquoi la source de sulfure se tarit.

Les couches formées aux densités de courant les plus élevées (200 et 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) sont constituées d'une strate externe de sidérite incorporée à l'argilite et d'une strate interne de magnétite (et maghémite) proche du métal. Une différence relativement importante est observée entre l'épaisseur théorique électroformée et l'épaisseur réelle. Cette différence est explicable par l'incorporation de sidérite dans la couche d'argilite et par une porosité de la couche formée probablement importante.

Les couches obtenues à des densités de courant plus modérées (20 et 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) sont assez voisines des précédentes, en ce sens qu'elles comprennent une strate interne essentiellement constituée de magnétite et une strate externe essentiellement constituée de sidérite. Elles en diffèrent néanmoins car elles contiennent des sulfures de fer, qui viennent former dans les premières heures une couche incomplète à la surface du métal.

Par ailleurs, dans la solution la moins concentrée en carbonates considérée ici (0,01 M NaHCO_3 et 0,01 M NaCl) des couches hétérogènes présentant de larges zones constituées de chukanovite ont été parfois observées. Le même phénomène s'est produit pour des électrodes laissées au potentiel d'abandon (15 et 30 jours). La formation de la chukanovite demande que des conditions particulières, relatives notamment aux rapports de concentrations $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]/[\text{Fe}^{2+}]$, règnent à l'interface métal/milieu [1]. Les hétérogénéités de la couche de produits de corrosion résultent donc de conditions interfaciales différentes, probablement induites par l'hétérogénéité de la couche d'argilite. Cette hétérogénéité peut être relative à la composition de l'argilite, où des zones plus riches en minéraux carbonatés peuvent conduire à des concentrations interfaciales en carbonates localement plus élevées. Elle peut aussi être relative à la compacité et à la porosité de la couche d'argilite, qui contrôle le transport entre la surface du métal et le milieu extérieur.

Dans la solution la plus concentrée en carbonate (0,1 M NaHCO_3 et 0,05 M NaCl), la formation initiale de la couche incomplète de mackinawite est systématiquement suivie de l'apparition d'un phénomène de corrosion localisée assez sévère. A l'issue d'une expérience réalisée à 25°C par SVET nous avons observé qu'une couche de produits de corrosion hétérogène pouvait entraîner la présence de zones cathodiques et anodiques. En l'occurrence, la zone recouverte de mackinawite s'est avérée cathodique et la zone recouverte de magnétite anodique. Lorsqu'une couche incomplète de mackinawite se forme, et si la concentration en carbonates est suffisante, une passivation de la surface recouverte de mackinawite pourrait se produire, le reste de la surface restant active et subissant alors une corrosion localisée. Ce phénomène n'a cependant été observé que sous polarisation anodique (20 et 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ceci est cohérent avec le mécanisme proposé, puisque la polarisation anodique favorise également la passivation, c'est-à-dire la formation d'un film d'oxyde à base de Fe(III) . Signalons que l'influence d'une différence de porosité des produits de corrosion n'est pas à exclure.

On notera enfin que lors des polarisations effectuées en milieu 1 M en NaCl aucune corrosion localisée n'a été observée. Ceci confirme que les chlorures ne peuvent pas être à eux seuls responsables de la localisation de la corrosion. Par ailleurs ces expériences réalisées en solutions concentrées de NaCl n'ont pas conduit à la formation de composés chlorurés, tels que $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. La formation de la sidérite a été par contre clairement observée. Ceci ne peut être dû qu'à la dissolution des minéraux carbonatés présents dans l'argilite, et notamment celle de la calcite. La thermodynamique indique en effet que des rapports $[\text{Cl}^-]/[\text{HCO}_3^-]$ très élevés ($\sim 10^6$) sont nécessaires pour que la phase $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ se forme au détriment de la sidérite. Ainsi, même une dissolution limitée des minéraux carbonatés de l'argilite peut conduire à la formation de la sidérite.

- Interactions acier / produits de corrosion / sulfures

Dans la seconde partie de notre travail nous avons utilisé les couches modèles préparées à 80°C pour estimer l'influence d'espèces sulfures sur le comportement du système de corrosion complet. On entend par complet le système constitué par l'acier et la couche de produits de corrosion formée au préalable en conditions anoxiques dans l'argilite. Une fois les

couches modèles formées par polarisation anodique, un ajout de Na_2S a été effectué et la polarisation a été stoppée. L'acier a été ensuite laissé au potentiel d'abandon.

Dans tous les cas, la formation d'une couche de sulfures de fer au contact du métal a été observée. Cette couche se forme selon deux mécanismes différents, qui ne s'excluent pas mutuellement. Tout d'abord, FeS peut précipiter à l'interface métal/couche de produits de corrosion à partir des ions Fe^{2+} issus de la dissolution du métal. Ce premier mécanisme implique que l'ensemble de la couche de produits de corrosion préalablement formée soit suffisamment poreuse pour permettre aisément le transport des espèces sulfures dissoutes vers la surface du métal. Deuxièmement, FeS peut se former suite à une transformation de la strate interne de magnétite préalablement électro-formée. Même pour des concentrations en sulfures modérées (par exemple 10^{-3} M), FeS constitue la phase stable vis-à-vis de la magnétite. Le même raisonnement s'applique aussi à une strate interne de chukanovite. Pour ce second mécanisme, il suffit que la strate externe, constituée de sidérite incorporant de l'argilite, soit poreuse et permette le transport des sulfures jusqu'à la strate interne réactive. La transformation de la magnétite en sulfure de fer demanderait une étude plus approfondie afin de mieux en comprendre les mécanismes.

Les vitesses de corrosion déterminées à partir de mesures de résistance de polarisation sont extrêmement élevées et paraissent irréalistes. En présence de sulfures, nous suspectons que les phénomènes associés à la transformation de la magnétite en FeS participent à la réponse électrochimique du système, notamment parce que le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est nécessairement engagé, la magnétite contenant 66% de Fe(III) tandis que la mackinawite est un composé purement Fe(II) . Cette hypothèse est issue des mesures du potentiel d'abandon, qui atteint des valeurs trop élevées pour que $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ soit le seul oxydant impliqué. Notons que l'action d'un autre oxydant tel que Fe(III) contribue nécessairement à accroître les vitesses de corrosion. En l'absence de sulfures, nous avons pu estimer par la mesure de l'épaisseur de la couche de chukanovite formée une vitesse de corrosion de l'ordre de $250 \mu\text{m/an}$ qui est compatible avec une vitesse de corrosion pour un métal nu dans un sol.

En conclusion, une source de sulfures localisée est effectivement susceptible d'induire des modifications locales importantes de la couche de produits de corrosion protégeant le métal. La présence de sulfures n'induit pas nécessairement par elle-même des vitesses de corrosion significativement plus élevées que celles propres au milieu, mais les modifications locales importantes susceptibles de se produire pourraient générer des piles de corrosion, c'est-à-dire des couplages galvaniques entre des zones du métal recouvertes de composés de natures différentes. De tels couplages peuvent être favorisés par la formation des sulfures de fer, conducteurs électroniques.

- Couplages galvaniques

Le caractère souvent hétérogène des couches de produits de corrosion nous a incités à étudier le couplage galvanique qui pourrait se produire entre deux zones de l'acier recouvertes

de phases de natures différentes. Le premier cas envisagé a été le couplage entre une électrode nue et une électrode recouverte d'argilite. Comme observé précédemment, la couche d'argilite entrave fortement le transport des espèces, et notamment de O_2 , de sorte que ce couplage est assez similaire à un phénomène d'aération différentielle. Au cours de l'expérience assez courte (72 heures) réalisée ici, la densité de courant de couplage est restée relativement stable à une valeur élevée de $40 \mu A/cm^2$. Ce type de couplage est susceptible de se produire dans la période de transition oxiqne/anoxique.

Le second cas envisagé est celui d'un couplage acier / magnétite. Ces effets se sont avérés initialement important, notamment à $80^\circ C$. Cependant, si le pH de l'électrolyte considéré est suffisamment élevé (pH = 7 par exemple) pour que la magnétite se forme sur l'acier, une homogénéisation des deux électrodes tend à rendre le couplage négligeable pour un temps relativement court (2 mois). Autrement dit, un tel couplage semble ne pas devoir perdurer dans les conditions attendues au niveau du chemisage et du surconteneur, puisque les effets qu'il produit s'opposent au maintien des conditions initiales qui l'ont rendu possible. A pH = 5, les effets du couplage sont encore plus marqués sur des temps courts mais comme à pH = 7, le courant galvanique diminue rapidement pour devenir quasi nul. A ce pH, la magnétite s'altère, tend à se dissoudre et se recouvre d'une couche de sidérite. Ces résultats montrent que les effets d'un couplage magnétite/acier ne tendent toujours à diminuer. Si les conditions sont favorables à la formation de la magnétite, celle-ci se forme sur l'acier, ce qui atténue la différence entre zone anodique et zone cathodique. Si les conditions sont défavorables à la formation de la magnétite, celle-ci tend à s'altérer, ce qui contribue également à faire disparaître le couplage.

Le dernier cas envisagé est celui associé au rôle potentiel d'une source locale de sulfures. Nous avons abordé ce thème sous deux angles différents. Tout d'abord, nous avons envisagé le cas très pessimiste d'une source de sulfures se rajoutant à un couplage magnétite / acier préexistant et encore actif. Sur les 10 jours de l'expérience réalisée, le courant de couplage n'a montré aucune tendance à diminuer. L'électrode d'acier ne s'est pas ici recouverte de magnétite, les sulfures ayant induit la formation d'une couche de mackinawite, de sorte que les deux électrodes (acier et magnétite) sont restées de nature différente. Enfin, deux électrodes d'acier, l'une recouverte d'argilite enrichie en sulfures (via Na_2S), l'autre recouverte d'argilite « normale », ont été couplées. Cette situation simule les effets d'une source locale de sulfures proches de l'interface acier / argilite. Ce couplage a produit des effets initiaux non négligeables (densité de courant jusqu'à $12 \mu A/cm^2$). Cependant, ces effets n'ont pas persisté et ce sont atténués en quelques jours. Les deux électrodes se trouvant au sein de la même solution, il est probable que les espèces sulfures dissoutes ont diffusé dans la totalité du système, jusqu'à atteindre la surface de l'électrode initialement présente dans le milieu plus pauvre en sulfures.

Ce travail ouvre différentes perspectives :

- Tout d'abord, bien que de la chukanovite ait été formée dans certains cas, aucune électrode n'a jamais présenté une couche uniforme ne contenant que ce composé. Préciser les conditions permettant l'obtention d'une telle couche conduirait à une meilleure connaissance des propriétés protectrices de la chukanovite.

- Les essais accélérés, notamment ceux réalisés dans la solution 0,01 M NaHCO_3 et 0,01 M NaCl , se sont avérés effectivement représentatifs des phénomènes observés au potentiel d'abandon. Cependant, nous n'avons dans aucune de nos expériences pu mettre en évidence la formation de phyllosilicates de fer, observée dans de nombreuses autres études. Le rôle potentiel de ces phases sur le comportement du système de corrosion n'a donc pas pu être abordé ici. Des travaux complémentaires sur ce thème sont donc à envisager.

- Différentes situations susceptibles de générer des couplages galvaniques entre différentes zones des structures en acier (chemisage et surconteneur) ont été abordées. Tous les cas n'ont cependant pas pu être traités et pour certains de ceux abordés ici, des temps d'expériences plus long seront nécessaires pour valider certaines hypothèses. D'autre part, les cas présentés sont ceux pour lesquels les risques de corrosion localisée sont limités (rapport $S_{\text{cathodique}}/S_{\text{anodique}}$ relativement petit) mais le courant de corrosion peut devenir important dans le cas contraire.

Pour les cas non abordés, on pense notamment à la réalisation d'un couplage avec une électrode recouverte de sulfure de fer. De même, le couplage entre un acier recouvert de magnétite et un acier recouvert de mackinawite demanderait à être étudié, et ce sur des temps assez longs.

- Enfin, les études comparant l'effet de bactéries sulfato-réductrices et l'ajout de sulfures en solutions sont peu nombreuses [2]. Une étude visant à comparer l'effet de BSR à un ajout de Na_2S pourrait être réalisée.

[1] Ph. Refait, J.A. Bourdoiseau, M. Jeannin, D.D. Nguyen, A. Romaine, R. Sabot. Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions. *Electrochimica Acta* 79 (2012) 210– 217.

[2] M. Libert, L. Esnault et D. Feron. Biocorrosion en conditions de stockage géologique de déchets radioactifs. *Matériaux & Techniques* 99 (2011) 581–589.

Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques.

Résumé : La présente étude porte sur le problème de l'entreposage à long terme des déchets nucléaires. En France, il est prévu que les déchets radioactifs à haute activité et vie longue soient confinés dans un surconteneur en acier au carbone, puis stockés à une profondeur d'environ 450 m dans une formation argileuse (argilite). En raison de l'intense radioactivité, une température proche de 90 °C est attendue à la surface de l'acier.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de synthétiser, par polarisation anodique à courant imposé, des couches de produits de corrosion susceptibles de se former en conditions de stockage. Les électrodes d'acier S235 ont été recouvertes d'une couche d'argilite broyée et immergées en solutions carbonatées. La synthèse a d'abord été effectuée à 25°C afin de déterminer les paramètres influant sur la nature des produits de corrosion, puis à 80°C de façon à se rapprocher des conditions réelles. Les composés obtenus dépendent de la concentration en NaHCO_3 , de la densité de courant imposée et du temps de polarisation. A 80°C, la magnétite Fe_3O_4 et la sidérite FeCO_3 sont les principaux produits formés. La rouille verte carbonatée $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et la chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ n'ont pu être détectées que localement dans certaines conditions. Des sulfures de fer, notamment la mackinawite, se forment en début d'expérience pour des densités de courants anodiques modérées.

Dans la deuxième partie de l'étude, nous avons étudié l'influence des espèces sulfures sur un système constitué par l'acier et une couche de produits de corrosion modèle. Les modifications de cette couche préalablement formée, induites par les espèces sulfures, ont été plus particulièrement étudiées.

Enfin, la dernière partie de notre travail de recherche a porté sur l'étude des couplages galvaniques pouvant s'établir entre deux zones de la surface de l'acier recouvertes de produits de corrosion différents. Nous avons notamment étudié les couplages impliquant la magnétite Fe_3O_4 , principal composé conducteur susceptible de se former en conditions de stockage.

Mots clés : Produits de corrosion du fer, solutions carbonatées, sulfures, couplage galvanique.

Role of sulfide species in the corrosion of non-alloy steel: Heterogeneities of the layer of corrosion products and galvanic coupling.

Abstract: The present study relates to the problem of the long-term interim storage of nuclear wastes. In France, it is envisaged that high-level radioactive wastes will be confined in a glass matrix, stored in a stainless steel canister, itself placed in a carbon steel overpack. The wastes will then be stored at a depth of ~450 m in a deep geological disposal, drilled in a very stiff (indurated) clay (argillite) formation. A temperature as high as 90°C is expected at the steel surface because of the intense radioactivity.

Anodic polarization at applied current density was used to synthesize corrosion product layers likely to be formed in storage conditions. The S235 steel electrodes were covered by a layer of argillite and dipped in carbonated solutions. The synthesis was first achieved at 25°C to determine the parameters controlling the nature of the corrosion products and then at 80°C to be closer to the real conditions. The nature of the obtained compounds proved to be dependent on NaHCO_3 concentration, on current density and on polarization time. At 80°C, magnetite Fe_3O_4 and siderite FeCO_3 were the main identified compounds. Carbonate green rust $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ were detected locally in some experiments. Iron sulfides, mainly mackinawite, also formed at the beginning of the experiments with a moderate current density.

In the second part of the study, the influence of sulfide species on the steel / model corrosion products layer system was investigated. The modifications of the layers previously formed by anodic polarization induced by sulfide species were more particularly studied.

Finally, the last part of our research was focused on the effects of a galvanic coupling that could appear between two areas of the steel coated by different corrosion products. In particular, galvanic couplings involving magnetite Fe_3O_4 , the main conductive compound likely to form under storage conditions, were studied.

Keywords: Iron corrosion products, carbonated media, sulfides.

